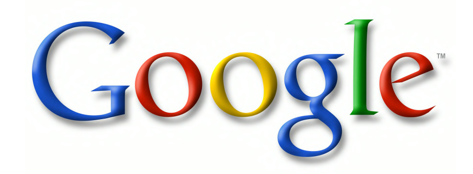
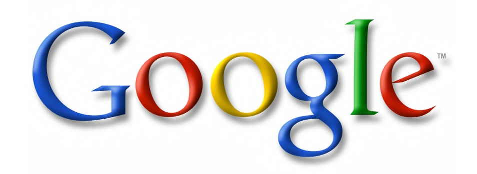
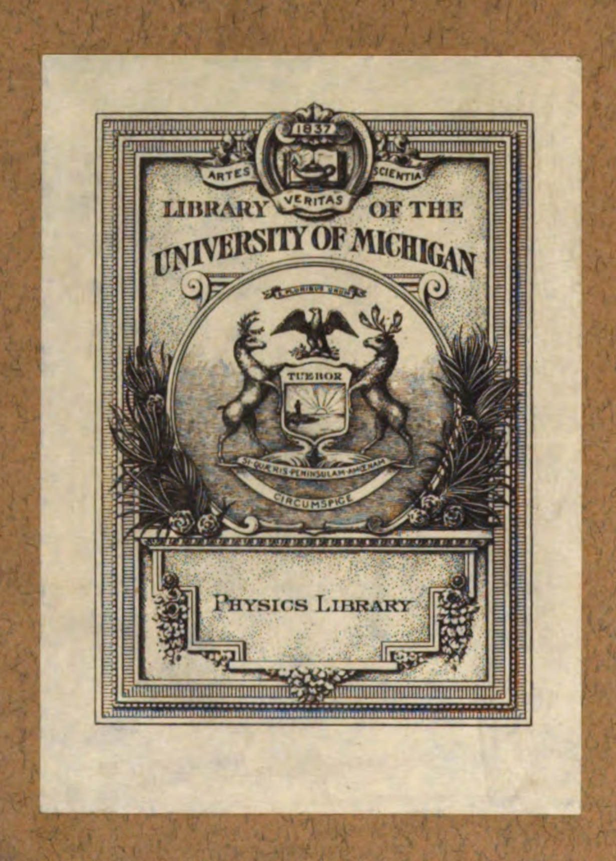





1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE
PHYSICS LIBRARY



Physikalische Zeitschrift

Begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgegeben von

Prof. Dr. P. Debye, in Zürich **Prof. Dr. F. Harms** in Würzburg

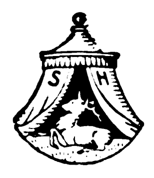
und

Prof. Dr. R. Seeliger in Greifswald

SIEBENUNDZWANZIGSTER JAHRGANG

1926

Mit zehn Tafeln



Verlag von S. Hirzel in Leipzig

1926



Druck von August Pries in Leipzig.

Autoren- und Sachregister.

Abkürzungen: (B.) = Besprechung, (T.) = Tagesereignisse, (N.) = Naturforschertag 1926, (Ph.) = Physikertag Danzig, (Z. B.) = Zusammenfassende Berichte.

A.

B.

C.

D.



E.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.



Z.

Namensverzeichnis der „Personalien".

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

---

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Leitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 1. Ausgegeben am 21. Januar 1926. 27. Jahrgang.

No. 701. Printed in Germany.

INHALT:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 1. | 1. Januar 1926. Redaktionsschluß für No. 3 am 10. Januar 1926. | 27. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Neues Material für und wider die Relativitätstheorie [1]).

Von Georg Joos.

Einleitung. Wenn der Kampf um die Relativitätstheorie von neuem entbrannt ist, so ist das Erfreuliche daran, daß er sich nicht mehr auf dem unfruchtbaren Boden der Frage nach der logischen Berechtigung bewegt, sondern auf dem der Physik angemesseneren Kampfplatz experimenteller Nachprüfung ausgefochten wird. Hier ist es ein merkwürdiges Zusammentreffen, daß in zwei aufeinanderfolgenden Heften der Proc. Nat. Ac. Washington einerseits eine schöne Bestätigung der von der allgemeinen Relativitätstheorie geforderten, bisher noch nicht einwandfrei nachgewiesenen Rotverschiebung der Spektrallinien im Gravitationsfeld, andererseits ein der speziellen Relativitätstheorie vollkommen widersprechendes Ergebnis einer Wiederholung des Michelsonversuchs mitgeteilt wird. Ferner war in letzter Zeit das über die Aberration vorliegende Material Gegenstand einer Diskussion, da in ihm scheinbare Widersprüche gegen die Relativitätstheorie gesehen wurden.

Nachweis der Rotverschiebung. Bisher wurde der von Einstein vorhergesagte Effekt ausschließlich auf der Sonne gesucht. Der zu erwartende Einfluß des Gravitationsfeldes ist aber hier so gering, daß er hart an der Grenze der Meßbarkeit liegt und seine Existenz auch durch andere Einflüsse, wie Druck, vorgetäuscht sein kann. Demgegenüber haben K. F. Bottlinger, J. Weber und A. S. Eddington auf ein anderes Himmelsobjekt aufmerksam gemacht, bei dem die Verhältnisse wesentlich günstiger liegen, den Begleiter des Sirius. Dieser Stern ist einer der wenigen, von denen wir so viel Daten haben, daß wir mit elementaren Überlegungen die Größenordnung des an seiner Oberfläche herrschenden Gravitationsfeldes berechnen können. Wir kennen nämlich die Umlaufszeit des visuellen Doppelgestirns zu 49,3 a und die große Achse der Bahn des Begleiters um den Hauptstern zu 20 Erdbahnradien. Daraus folgt nach dem dritten Keplerschen Gesetz sofort die Gesamtmasse des Siriussystems mit 3,5 Sonnenmassen. Es läßt sich aber nicht nur die Bahn des Begleiters relativ zum Hauptstern messen, sondern auch die Bahnen beider Sterne in bezug auf den Schwerpunkt, was das Massenverhältnis von Begleiter zu Hauptstern gleich 2,5 : 1 ergibt. Darnach hat der Begleiter dieselbe Masse wie die Sonne. Um den Radius zu finden, vergleicht man die Helligkeit des Sterns mit der der Sonne. In der wirklichen Entfernung von 9 Lichtjahren, die einer Halbjahrsparallaxe von 0,37″ entspricht, erscheint uns der Siriusbegleiter als Stern 8,5 Größe. Zum Vergleich der wirklichen Helligkeiten müssen die zu vergleichenden Sterne in gleiche Entfernung gebracht werden, als solche wird die Entfernung von 0,1″ Parallaxe genommen. Die Helligkeit des Sterns beträgt dann nur noch $\frac{1}{3{,}7^2}$. Da jede Größenklasse 2,512 mal schwächer ist als die vorhergehende, beträgt die Größenklasse in der Normalentfernung („absolute Helligkeit") 11,34. Die Sonne würde in dieser Entfernung als Stern 4,9ter Größe erscheinen, die Helligkeit des Siriusbegleiters beträgt also $\frac{1}{2{,}5^{(11{,}3-4{,}9)}}$ oder $\frac{1}{376}$ der

1) Vortrag, gehalten auf der am 18. November 1925 in Halle stattgehabten Versammlung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.

Sonnenhelligkeit. Wären beide Gestirne auf gleicher Temperatur, so wären ihre Flächenhelligkeiten dieselben, folglich wäre die Oberfläche des Siriusbegleiters $\frac{1}{376}$ der Sonnenoberfläche. Aus dem kontinuierlichen Spektrum und dem Typ des Linienabsorptionsspektrums folgt aber eine Temperatur von 8000^0 gegen 5900^0 Sonnentemperatur. Nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz ist dann die Flächenhelligkeit $\left(\frac{80}{59}\right)^4$ mal größer als bei der Sonne, die Oberfläche also noch in diesem Verhältnis zu verkleinern. Dies gibt für den Halbmesser 0,0285 Sonnenradien oder 19800 km. Die Dichte erreicht dann die phantastische Größenordnung 50000. Aus etwas anderen stellarstatistischen Überlegungen berechnete Seares[1]) den Radius zu 24000 km, wenn man den Stern zur Spektralklasse *FO* rechnet und zu 18000 km bei Annahme der Klasse A 5. Die nach der Einsteinschen Formel

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{\varkappa M}{c^2 r}\right)$$

($\varkappa$ Gravitationskonstante) berechnete Rotverschiebung beträgt mit den so gefundenen Zahlen für r und M etwa 0,3 A.E. gegen 0,008 auf der Sonne.

Trotz dieser günstigen Größe des Effekts sind einwandfreie Aufnahmen infolge der Überstrahlung durch den um 10 Größenklassen helleren Hauptstern sehr schwer zu erhalten und nur in besonders günstigen Stellungen möglich. Infolgedessen waren unter den von W. Adams[2]) auf dem Mt. Wilson gemachten Aufnahmen nur vier zur Auswertung geeignet. Auf diesen befand sich in der Mitte das Spektrum des Begleiters und oben und unten schwach dasjenige des Hauptsterns, so daß die Wellenlängen zwischen Hauptstern und Begleiter verglichen werden konnten. Die Dichte des Hauptsterns ist so gering, daß der Gravitationseffekt auf ihm gegen denjenigen auf dem Begleiter zu vernachlässigen ist. Die Intensität des überlagerten Siriusspektrums war bei H_β noch ganz gering, bei H_γ indes bereits von derselben Größe wie beim Begleiter. Dieser Unterschied kommt von der höheren Temperatur des Hauptsterns. Infolgedessen mußte, da auch in der Mitte das Siriusspektrum lag, bei H_γ die Wellenlänge korrigiert werden, denn gleiche Intensität der beiden übereinander photographierten Spektren angenommen, würde man in der Mitte das arithmetische Mittel der Wellenlänge von Sirius und Begleiter messen, die wahre Wellenlänge des Begleiters unterscheidet sich also um den doppelten Betrag von der des Sirius. Dieses Verfahren ist durchaus berechtigt. Bei H_β beträgt die Rotverschiebung als Geschwindigkeit im Visionsradius ausgedrückt im Mittel 26 km/sec (Extremwerte 31 und 17), bei H_γ nach Anbringung der Korrektur 21 km/sec. Außerdem wurden noch einige andere Linien, darunter die Mg^+-Linie 4481 gemessen, welche im Mittel 22 km ergeben. Das Gesamtmittel ist 23 km. Hiervon abzuziehen ist die wirkliche Geschwindigkeit des Begleiters gegen den Sirius, welche zur Zeit der Aufnahme im Visionsradius 1,7 km betrug, so daß eine Rotverschiebung von 21 km/sec übrig bleibt, was einer Wellenlängenänderung von 0,32 A.E. entspricht. Man wird zunächst daran denken, die Verschiebung als Druckeffekt anzusprechen, wenn auch — wie der Vergleich mit den irdischen Verhältnissen unmittelbar erkennen läßt — großes Gravitationspotential durchaus mit geringem Druck zu vereinigen ist. Die Angabe, daß die Linien sehr diffus seien, weist auf Druckwirkung hin. Das Verhältnis von Druckverbreiterung und Druckverschiebung ist am eingehendsten an der Quecksilberlinie 2536 von Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker[1]) untersucht, größenordnungsmäßig dürften sich die dort gefundenen Ergebnisse auf alle von wasserstoffunähnlichen Atomen ausgesandte Linien übertragen lassen. Darnach erfordert die beobachtete Verschiebung von 0,3 A.E. einen Wasserstoffdruck von etwa 75 Atm. Die Breite der Linie würde dann 2 A.E., was mit der Angabe von Adams wohl verträglich ist. Die nicht dem Wasserstoff zugehörigen Linien sind also nicht beweiskräftig. Anders liegen die Dinge beim Wasserstoff selbst. Da dieser einen der Feldstärke proportionalen Starkeffekt zeigt, im Gegensatz zu den andern Linien, welche im elektrischen Feld lediglich eine geringe Verschiebung proportional dem Quadrat der Feldstärke aufweisen, ist hier eine viel größere Druckverbreiterung, welche ja durch die intramolekularen elektrischen Felder bewirkt wird, zu erwarten. In der Tat gaben allerdings ziemlich rohe Messungen von A. Rossi[2]) an den Balmerlinien in Emission eine derartige Verbreiterung, daß diese Linien bei 75 Atm. mehrere tausend A.E. breit wären. Dadurch dürfte der Druckeffekt ausgeschlossen sein. Da andere Ursachen für die Rotverschiebung nicht bekannt sind, erscheint

1) Seares, Astrophys. Journ. **55**, 165, 1922.

2) W. Adams, Proc. Nat. Ac. Washington **11**, 382, 1925.

1) Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

2) A. Rossi, Astrophys. Journ. **34**, 299, 1911. Vgl. hierzu auch die Theorie von J. Holtsmark (Ann. d. Phys. **58**, 623, 1919) und die auf niedrigere Drucke (bis zu ca. 400 mm) bezüglichen Messungen von O. Hulburt (Phys. Rev. **22**, 24, 1923).

der Schluß berechtigt, daß man es hier in der Tat mit dem gesuchten Gravitationseffekt zu tun hat[1]).

Aberration[2]). Lenard[3]) sah in folgendem einen Widerspruch gegen die Relativitätstheorie: Wenn die Aberration nur von der Relativbewegung zwischen Lichtquelle und Beobachter abhängt, so müssen spektroskopische Doppelsterne gerade dann getrennt erscheinen, wenn sie in Konjunktur stehen, da ja dann ihre Geschwindigkeiten in entgegengesetzter Richtung auf dem Visionsradius senkrecht stehen. Da dies nicht der Fall ist, während andererseits die Bewegung der Erde einen Aberrationseffekt bewirkt, ist dadurch eine absolute Bewegung nachweisbar. Thirring[4]) klärte diese Frage in folgender Weise: Die Relativitätstheorie verneint nicht die Möglichkeit des Nachweises beschleunigter Bewegungen gegen das Inertialsystem der Fixsterne, wie sie ja schon der Foucaultsche Pendelversuch erkennen läßt. In der Tat hängt die Aberration von der Bewegung gegen dieses System ab. Denn eine konsequente Durchführung der allgemeinen Relativitätstheorie ergibt folgendes: Für einen im Inertialsystem ruhenden Beobachter besteht die Aberration lediglich darin, daß er einen bewegten leuchtenden Punkt dort sieht, wo er sich zu einer um die Latenzzeit (Entfernung/c) zurückliegenden Zeit befand. Die beiden Komponenten des Doppelsterns werden daher lediglich in früherer Phase gesehen. Für einen gegen das Inertialsystem der Fixsterne beschleunigt bewegten Beobachter treten dagegen Lichtstrahlkrümmungen auf, welche bei der Erdbahn gerade zu dem von den elementaren Theorien geforderten Aberrationseffekt führen. Auf diese Weise ist auch das Ergebnis eines interessanten, von J. Stark[5]) angestellten Versuchs zu verstehen. Stark ließ Wasserstoffkanalstrahlen gegen eine ebene Aluminiumfläche laufen und beobachtete in der Ebene dieser Fläche senkrecht zur Bewegung der Strahlen, indem er die Al-Fläche auf den Spalt des Spektrographen abbildete. Durch Longitudinalbeobachtung wurde festgestellt, daß die Wasserstofflinien im wesentlichen von bewegten Teilchen ausgesandt wurden. Außerdem befand sich aber über der Al-Fläche noch Quecksilberdampf, welcher durch die H-Kanalstrahlen angeregt wurde, also nur ruhende Intensität gab. Die Begrenzung der Al-Fläche erschien nun im Licht der bewegten H-Strahlen genau an derselben Stelle wie im Licht der Quecksilberatome. Wäre die Normale der Wellenfläche der bewegten H-Linien infolge der Bewegung ihrer Träger um einen Winkel von der Größenordnung v/c gegen die Normale der Wellenfläche des von den ruhenden Atomen ausgesandten Lichtes verdreht gewesen, so wäre bei den angewandten Dimensionen der Apparatur eine Verschiebung von 1,2 mm zu erwarten gewesen, während der tatsächliche Effekt jedenfalls kleiner als $5 \cdot 10^{-2}$ mm war. Nach den obigen Ausführungen ist durchaus keine Verschiebung zu erwarten. Der Beobachter ruht im Inertialsystem, er sieht die bewegten Teilchen dort zum letztenmal leuchten, wo sie auch wirklich mit Leuchten aufhören, nämlich an der Al-Fläche. Genau an derselben Stelle sieht er auch die Grenze des Leuchtens der Quecksilberatome.

Wiederholung des Michelson-Versuchs. Trotzdem das bisher besprochene Tatsachenmaterial durchaus im Sinne der Relativitätstheorie zu deuten ist, wäre sie als widerlegt anzusehen, wenn sich das bei der Wiederholung des Michelsonversuchs auf dem Mt. Wilson erhaltene Resultat bestätigen sollte. Die Anordnung des Versuchs ist im Prinzip allgemein bekannt, so daß hier nicht weiter darauf eingegangen zu werden braucht. Bildet der eine Arm mit der Horizontalkomponente der Erdgeschwindigkeit („des Ätherwinds") den Winkel β und ist α der Winkel zwischen der Richtung des Ätherwinds im Raum und der Senkrechten auf der Ebene des Apparats, so ist die nach der Theorie des ruhenden Äthers zu erwartende Streifenverschiebung, wenn der Apparat um 90° gedreht wird:

$$\Delta n = \frac{2l}{\lambda}\left(\frac{v}{c}\right)^2 \sin^2\alpha \cos 2\beta$$

(l Länge eines Armes, λ Wellenlänge des benützten Lichtes, v Geschwindigkeit der Erde gegen den Äther). Das Ausbleiben der erwarteten Verschiebung bei dem von Michelson und Morley im Jahr 1887 ausgeführten Versuch gab bekanntlich den Anstoß zur Relativitätstheorie. Morley und Miller[1]) wiederholten den Versuch in den Jahren 1904 und 1905 mit einer wesentlich vergrößerten Apparatur, bei der die

1) Man könnte noch daran denken, daß die Absorption der Balmerlinien in einer andern Schicht erfolgt als die der übrigen Linien. Da die Druckverschiebung aber auf alle Fälle mit einer Druckverbreiterung verknüpft ist, scheidet diese Möglichkeit aus, wenn die Linienbreite in beiden Spektren dieselbe war. Leider fehlen Angaben über diesen Punkt in der Adams'schen Arbeit. Was das Verhältnis von Druckverbreiterung und -verschiebung betrifft, so findet sich weder in der oben zitierten Arbeit von Rossi noch in derjenigen von Hulburt eine Angabe über eine Verschiebung des Maximums der Linien.

2) Dieser Teil wurde der Zeitersparnis halber in Halle nicht vorgetragen.

3) P. Lenard, Zeitschr. f. techn. Phys. 6, 81, 1925.

4) H. Thirring, Zeitschr. f. techn. Phys. 6, 561, 1925; Zeitschr. f. Phys. 30, 63, 1925.

5) J. Stark, Ann. d. Phys. 77, 16, 1925.

1) E. W. Morley u. D. C. Miller, Phil. Mag. 9, 669 u. 680, 1905.

Länge eines Arms 32 m betrug (durch vielfache Reflexion war die tatsächliche Länge eines Arms auf 4 m verkleinert worden). Auch hier lag der Effekt, der bei Drehung des Apparates eintrat, innerhalb der Beobachtungsfehler und weit unter dem erwarteten Wert der Verschiebung, so daß das Ergebnis als negativ bezeichnet wurde. Mit derselben Apparatur hat

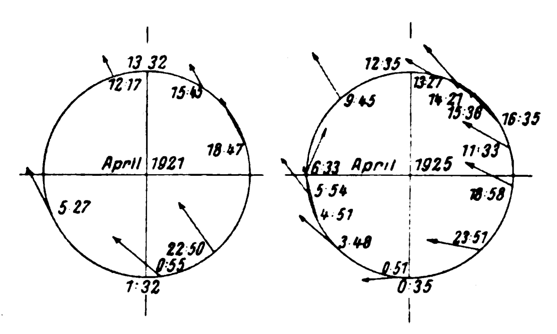


Fig. 1.

D. C. Miller[1]) den Versuch auf dem 1800 hohen Mt. Wilson wiederholt und zur größten Überraschung eine Streifenverschiebung im Betrag von $^1/_3$ des erwarteten Effekts gefunden. Dieses Ergebnis wurde zunächst auf Beobachtungsfehler zurückgeführt und deshalb der ganze Apparat umgebaut, wobei die Verwendung von Eisen zur Vermeidung magnetischer Einflüsse peinlichst vermieden wurde. Aber auch dieses Interferometer gab auf dem Mt. Wilson eine Streifenverschiebung. Dann wurde der Apparat wieder in die Ebene nach Cleveland gebracht, wo in den Jahren 1922 und 1923 zahlreiche Beobachtungen gemacht wurden, die alle negativ ausfielen. Vom September 1924 an wurden die Beobachtungen wieder auf dem Mt. Wilson ausgeführt, der Apparat war dabei an eine andere Stelle gebaut worden. Der Effekt war abermals positiv und von ungefähr derselben Größe wie im Jahr 1921. Die längste Meßreihe wurde dann im März und April 1925 aufgenommen, wo 1600 Einzelmessungen ausgeführt wurden. In Fig. 1 ist die Größe und Richtung des Ätherwindes zu verschiedenen Sternzeiten dargestellt, so wie sie sich im April 1921 und im April 1925 ergab. Fig. 2 stellt das im April 1925 beobachtete Azimut des Ätherwindes in Abhängigkeit von der Sternzeit dar. Mit einigem Geschick läßt sich eine sinusähnliche Kurve durch die Beobachtungspunkte legen. Das Endergebnis der Versuche faßt Miller[2]) dahin zusammen, daß auf dem Mt. Wilson eine Relativbewegung zwischen Erde und Äther im Betrag von 10 km/sec existiert.

Was läßt sich zu diesem Resultat sagen? Nach dem Bericht über die Versuche fällt es schwer, anzunehmen, daß grobe Fehlerquellen in Frage kommen, denn hinsichtlich der Temperaturkonstanz oder der Starrheit des Gestells scheinen alle erdenklichen Kontrollversuche gemacht zu sein, aber ein sicheres Urteil läßt sich aus der Ferne darüber nicht bilden. Man kann weiter fragen: sind die Millerschen Ergebnisse als solche einleuchtend? Hier treten uns zunächst zwei Bedenken entgegen: 1. Wenn an der Erdoberfläche in Meereshöhe kein Effekt vorhanden ist, während der volle Betrag der Relativgeschwindigkeit von Erde und Äther 30 km/sec beträgt, so erscheint die ungeheuer schnelle Zunahme mit der Höhe auch vom Standpunkt eines partiell mitgeführten Äthers schwer verständlich. Wenn aber, wie sogleich näher erläutert wird, mit einer vollen Geschwindigkeit von mehreren hundert km/sec zu rechnen ist, so ist diese Zunahme nicht mehr so unwahrscheinlich groß wie bei dem Wert von 30 km/sec. 2. Erscheint die Bemerkung verdächtig, daß der Effekt zu den verschiedenen Jahreszeiten nicht merklich verschieden gefunden wurde, daß vielmehr für Größe und Richtung des Ätherwindes nur die Sternzeit maßgebend sein sollte. Käme nur die Geschwindigkeit der Erde in ihrer Bahn um die Sonne in Frage, so wäre der Punkt am Himmel, aus dem der Ätherwind weht, sehr einfach durch folgende Überlegung zu finden: Die Richtung der Relativgeschwindigkeit zwischen Erde und Äther muß jedenfalls in die Ebene der Erdbahn fallen und wegen der annähernd

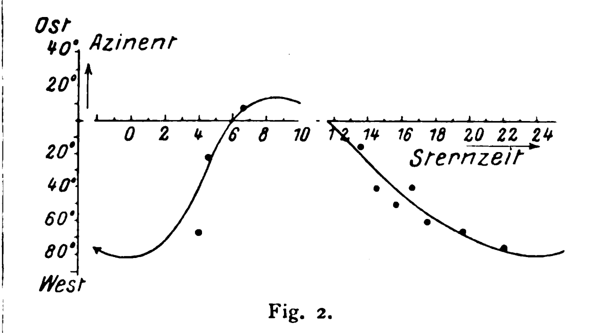


Fig. 2.

kreisförmigen Bahn senkrecht auf der Richtung nach der Sonne stehen. Da sich die Erdbahn auf die Himmelskugel als die Ekliptik projiziert, so muß man nur auf dieser von der Sonne um 90° weiter gehen, um den gesuchten Punkt zu finden. Daraus ersieht man, daß dieser Punkt zu verschiedenen Jahreszeiten innerhalb des Sternenhimmels an verschiedenen Stellen liegt, so daß es ganz unverständlich erscheint, daß

1) D. C. Miller, Phys. Rev. 19, 407, 1922.

2) D. C. Miller, Proc. Nat. Ac. Washington 11, 314, 1925.

die Richtung nur eine Funktion der Sternzeit unabhängig von den Jahreszeiten sein soll. Anders wird die Sache, wenn sich dieser Bewegung der Erde noch eine gemeinsame Bewegung des Sonnensystems überlagert, deren Richtung natürlich sich im Lauf eines Jahres nicht ändert. Die Resultante der beiden Geschwindigkeiten wird dann um so weniger von der Jahreszeit abhängen, je größer die gemeinsame Geschwindigkeit im Verhältnis zur Bahngeschwindigkeit der Erde ist. Um den beobachteten geringen Einfluß der Jahreszeit zu erklären, müssen daher Geschwindigkeiten des Sonnensystems von einigen hundert km/sec angenommen werden. Was die Bewegung der Sonne unter den Fixsternen betrifft, so ist ihre Geschwindigkeit mit 20 km/sec ziemlich gut gesichert, diese Geschwindigkeit kann also keineswegs ausreichen, den Millerschen Befund zu erklären. Nun nimmt die Astronomie aber heute an, daß die Spiralnebel fernste, unserem Milchstraßensystem koordinierte Weltsysteme seien und nach dem bei diesen Objekten festgestellten Dopplereffekt ist mit einer Bewegung unseres Milchstraßensystems gegen die andern Milchstraßensysteme zu rechnen, deren Geschwindigkeit etwa 200 km/sec beträgt.

Wiederholung des Versuchs von Trouton und Noble im Gebirge. Das Millersche Ergebnis bedarf wegen seiner fundamentalen Bedeutung dringend der Nachprüfung. Eine abermalige Wiederholung des Michelsonversuchs erfordert große Mittel und viel Zeit. Andererseits ist durch die Millerschen Versuche ein neuer Gesichtspunkt hereingekommen, der es wünschenswert erscheinen läßt, daß auch andere auf die Relativitätstheorie bezügliche Versuche, die bisher nur in Meereshöhe gemacht wurden, in größerer Höhe wiederholt werden. Am nächsten liegt der Kondensatorversuch von Trouton und Noble[1]), der den Nachweis eines von der Äthertheorie geforderten, mit $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ proportionalen, an einem drehbar aufgehängten Kondensator angreifenden Drehmoments liefern soll. Der Versuch, der von Jena aus vorbereitet wurde, ist nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn R. Tomaschek bereits diesen Herbst auf dem Jungfraujoch ausgeführt worden. Trotzdem die Empfindlichkeit gegenüber dem Originalversuch verzwanzigfacht war und eine Relativgeschwindigkeit von 3 km/sec noch bequem zu beobachten gewesen wäre, zeigte sich kein Effekt. Da das negative Ergebnis dieses Versuchs eine Folge des Satzes von der Trägheit jeglicher Energie ist, erscheint dieser Satz auch bei Bestätigung des Millerschen Befundes auf alle Fälle gerettet.

1) F. T. Trouton u. H. R. Noble, Phil. Trans. A. **202**, 165.

Schluß. Da ein einziger die fortschreitende Bewegung der Erde anzeigender Versuch die Relativitätstheorie widerlegen kann, so sprechen zwar die andern hier besprochenen Arbeiten gegen die Wahrscheinlichkeit des Millerschen Befunds, sie können ihn aber, wenn seine Richtigkeit sichergestellt ist, niemals aufwiegen. Dann wäre aber nicht nur die Relativitätstheorie, sondern auch die alle Effekte 1. Ordnung ausschließende Lorentzsche Theorie des ruhenden Äthers erledigt. Es erscheint daher nicht überflüssig, vor einer Wiederholung des Michelsonversuchs wenigstens einen der ganz leicht ausführbaren Versuche erster Ordnung, etwa den Kettelerschen Interferenzversuch[1]), im Gebirge nachzumachen. Auf das Chaos, das bei Bestätigung des Millerschen Befunds von allen Theorien der Elektrodynamik bewegter Körper — allenfalls mit Ausnahme der Stokes-Planckschen Theorie[2]) des kompressiblen, wirbelfreien Äthers — übrigbliebe, braucht nicht mehr weiter eingegangen zu werden. Man kann füglich zweifeln, ob dann alle elektrodynamischen und optischen Erscheinungen an bewegten Körpern überhaupt noch einheitlich zu erklären sind, doch stünde dem wieder die ungeahnte Möglichkeit gegenüber, die astronomisch nur größenordnungsmäßig meßbare Bewegung der Erde gegen die fernen Welten der Spiralnebel im Laboratorium zu messen.

1) Ketteler, Pogg. Ann. **144**, 1872.
2) Vgl. z. B. H. A. Lorentz, Theorie of Electrons. Leipzig 1905, S. 168 ff.

Jena, Physikalisches Institut, November 1925.

(Eingegangen 2. Dezember 1925.)

Der Michelson-Versuch von D. C. Miller auf dem Mount Wilson.

Von J. Weber.

An anderer Stelle[1]) habe ich in Form eines Referates darauf hingewiesen, daß die von Miller in den Proceedings of the National Academy Juni 1925 veröffentlichten Beobachtungsergebnisse nichts mit einer Bewegung der Erde durch den Weltenraum gemein haben. Hier möge nun in einer Reihe von Abbildungen der auf dem Mt. Wilson beobachtete Verlauf der Erscheinung demjenigen gegenüber gestellt werden, den eine einfache Durchrechnung für die geographische Breite des Mt. Wilson auf

1) Die Naturwissenschaften 1926, Nr. 1 (eingesandt im September 1925).



Grund der astronomischen Daten über die Geschwindigkeit der Erde in der Bahn um die Sonne und dieser gegenüber den Fixsternen für die Annahme eines Ätherwindes ergibt. Die zuletzt genannte Bewegung ist abhängig von der zu ihrer Ableitung getroffenen Auswahl unter den Sternen. Dies kann man in den weitverbreiteten Werken: Astronomie von J. Hartmann, S. 546 f. und Newcomb-Engelmann, Pop. Astronomie (6. Aufl., S. 582 f.) nachsehen. Durch die Annahme eines Mittelwertes für die Koordinaten des Apex, und zwar Rektaszension $\alpha = 270^0$ und Deklination $\delta = +32^0$ und einer Sekundengeschwindigkeit von 20 km in dieser Richtung kann man sich an Hand einer kurzen Überschlagsrechnung hinreichend über die zeitlichen Änderungen des erwarteten Effektes unterrichten.

Zunächst ergibt sich durch Zusammensetzung der Bahngeschwindigkeit der Erde, 30 km/sek, und der obigen Apexgeschwindigkeit der Sonne für den 21. März eine resultierende von rund 45 km/sek auf den Punkt $\alpha = 270^0$, $\delta = -2^0$ zu, wie dies die rechte Hälfte der Abb. 1 darstellt, die in der Ebene des Stundenkreises von 18 bzw. 6 Uhr Sternzeit zu denken ist. Dieser Punkt steigt dann im weiteren Verlaufe des Jahres allmählich am Himmel empor und erreicht bei Rektaszension 90^0 seine größte Deklination mit $+65^0$, wobei die resultierende Geschwin-

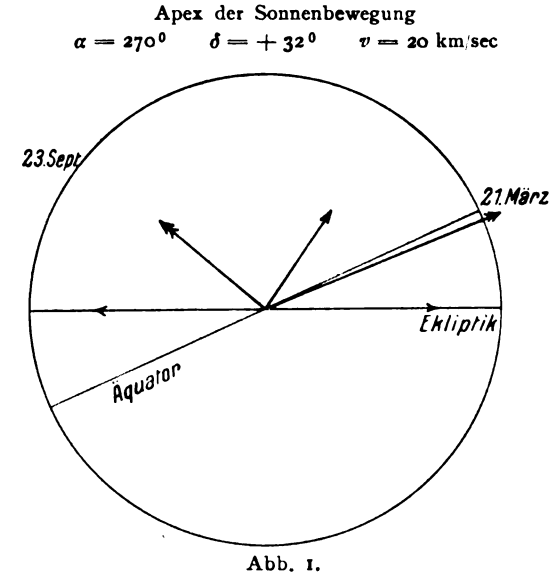


Abb. 1.
Die Pfeile mit einfacher Fiederung sind die Komponenten, die mit doppelter die resultierende Geschwindigkeit.

digkeit den Betrag von 25 km/sec erhält (vgl. hierzu die linke Hälfte der Abb. 1).

Es ist demnach für den Nachweis des Ätherwindes die Frühjahrsstellung des Apex die geeignetere, zumal er dann zweimal am Tage im Horizont des Beobachtungsortes steht. Im Herbst dagegen liegt er zirkumpolar und steigt am 23. September günstigstenfalls nur bis 9^0 Höhe hernieder. Bei seiner Stellung Ende März nahe dem Äquator ergibt sich ein Maximum des Azimuts von 90^0 nach Westen und nach Osten. Diesen Verlauf zeigt die Abb. 2. Darunter befindet sich die Abb. 3, welche das von Miller beobachtete Azimut für dieselben Sternzeitstunden entsprechend seiner Fig. 5 darstellt. Wir sehen die beobachtete Kurve in starkem Widerspruch zu der folgenden Forderung: wenn die beobachtete Erscheinung irgend etwas mit einer nach einem für größere Zeiträume nahezu feststehenden Himmelspunkt gerichteten Bewegung zu tun haben soll, so muß dieser Punkt im Laufe

Apex $\alpha = 270^0$ $\delta = +32^0$ Ende März

Abb. 2. Azimut berechnet

Abb. 3. Azimut beobachtet

Abb. 4. Verschiebungsintensität beobachtet

Abb. 5. Verschiebungsintensität berechnet

Sternzeit

eines Tages ein **gleiches** Azimut im Westen wie Osten erreichen.

Apex der Sonnenbewegung

$\alpha = 320^0$ $\delta = +65^0$ $v = 300$ km/sec

12. Nov. 10. Mai

Ekliptik

Äquator

Abb. 6.

Die Pfeile mit einfacher Fiederung sind die Komponenten, die mit doppelter die resultierende Geschwindigkeit.

Die bei den Beobachtungen festgestellte maximale Streifenverschiebung ist in Abb. 4 dargestellt, indem die Ordinaten genau[1]) der Größe der Pfeile in den Millerschen Fig. 1 und 2 entsprechen. Dabei gilt die punktierte Kurve für April 1921 und die ausgezogene für April 1925. Dem beobachteten Verlauf der Streifenverschiebung steht der auf Grund der jeweiligen Höhe des Apex über dem Horizont des Mt. Wilson für die einzelnen Sternzeitstunden Anfang April berechnete Verlauf in Abb. 5 gegenüber. Die Größe des Ordinatenmaximums ist dabei ungefähr gleich der Millerschen. Es handelt sich ja nur um den Verlauf, der sich nach der Rechnung folgendermaßen gestaltet: zur Zeit des größten Azimuts, wenn der Apex im Horizont steht, ergibt sich das Maximum der Verschiebung, dann nimmt sie bis auf 0,59 ihres Maximalwertes zur Zeit der größten Höhe ab, worauf sie wieder zunimmt. Demgegenüber sehen wir die beobachteten Werte gerade zu der Sternzeitstunde ein Minimum der Verschiebung zeigen, wo die berechnete Kurve ein Maximum hat.

Nun ist nach einer brieflichen Mitteilung[1]) auf dem Mt. Wilson sogar eine so starke Streifenverschiebung beobachtet worden, daß sie nach Größe und Richtung der von **Strömberg** aus der Bewegung der Kugelsternhaufen ermittelten Apexbewegung unseres Sonnensystems zu 300 km/sec entspricht. Für den Apex, den **Strömberg** zu $\alpha = 320^0$ und $\delta = +65^0$ gibt, stellt die Abb. 6 die Verhältnisse in der Ebene des Kreises 320^0 bzw. 140^0 Rektaszension dar. Für den 10. Mai ergibt sich eine Deklination von $+59^0$, für den 12. November eine solche von $+71^0$, mit einer resultierenden Geschwindigkeit von 302 bzw. 301 km/sec. Dieser Apex ist zirkumpolar für den Horizont von Mt. Wilson und erreicht im günstigsten Falle ein Azimut von 38^0 und bei unterer Kulmination die geringste Höhe mit 3^0 im Mai, während diese im November rund 9^0 beträgt. Der Verlauf des Azimuts ist durch Abb. 7 wiedergegeben. Er bleibt bei der die Bahngeschwindigkeit der Erde so stark überragenden Apexgeschwindigkeit während des Jahres für dieselben Sternzeitstunden nahezu derselbe. Den ihm entsprechenden Verlauf der Streifenverschiebung stellt Abb. 8 dar[2]). Da aber der zehnfache Effekt zu erwarten ist, ist diese Kurve im Verhältnis zu der von Abb. 5 nur im Maßstab 1 : 100 gezeichnet. Wenn man bedenkt, daß seinerzeit **Michelson** bei seinen sorgfältig

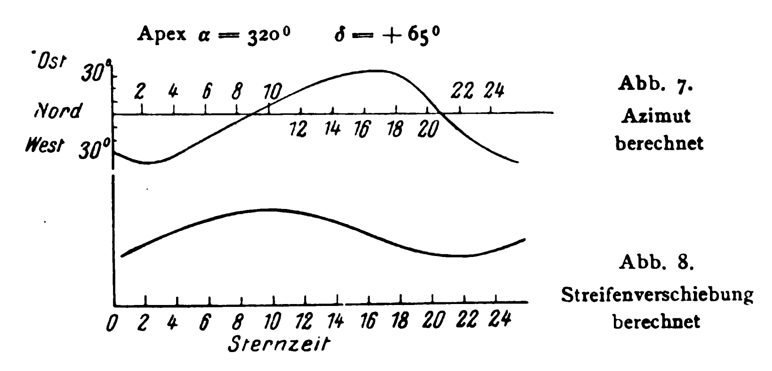


Abb. 7. Azimut berechnet

Abb. 8. Streifenverschiebung berechnet

angelegten Versuchen hinsichtlich der Feststellbarkeit einer Streifenverschiebung an der Grenze der Meßgenauigkeit angelangt war, wird man nicht fehlgehen, andere Ursachen für die von **Miller** gefundene Streifenverschiebung zu vermuten. Dies um so mehr, weil, nach den obigen Ausführungen, weder Azimut noch Intensität mit

1) Infolge verkleinerter Wiedergabe sind die obigen Ordinaten mit 1,11 zu multiplizieren, um die besagte Größe zu erhalten.

1) Vielleicht ist diese Mitteilung, worauf mich Herr Prof. **Joos** freundlich aufmerksam machte, so aufzufassen, daß man keine neuen Beobachtungen gemacht hat, sondern die oben besprochenen ihrer Größe nach als eine Teilwirkung der großen Apexbewegung auffaßt.

2) Man vergleiche hiermit Abb. 3 und 4.

den aus der Annahme eines Ätherwindes abgeleiteten Kurven gleichlaufen. Auf keinen Fall kann daher der Millersche Versuch nach den bisherigen Veröffentlichungen als ein Michelsonversuch mit positiven Ergebnis angesehen werden.

Leipzig, Sternwarte, 21. November 1925.

(Eingegangen 23. November 1925.)

Zum Ursprung der durchdringenden Strahlung der Atmosphäre.

Von Franz Běhounek.

Bei meinem fast einjährigen Aufenthalt im Uranpecherzbergbaurevier von St. Joachimstal habe ich mich bei den systematischen Messungen der atmosphärischen Radioaktivität auch mit der Untersuchung der durchdringenden Strahlung der Atmosphäre in dieser Gegend beschäftigt. Die Resultate dieser Messungen, die zu einigen interessanten Schlüssen über die Herkunft der atmosphärischen Radioaktivität geführt haben, sind einer anderen Publikation vorbehalten, hier werden nur einige Resultate, die im Gebiete der durchdringenden Strahlung gewonnen wurden, besprochen. Obwohl diese Messungen noch nicht abgeschlossen sind, scheint es mir jedoch notwendig, nach der letzterschienenen Arbeit des Herrn Hoffmann[1]), wenigstens die Ergebnisse meines Versuches, den Absorptionskoeffizienten der durchdringenden Strahlung in Blei zu ermitteln, hier anzugeben.

Alle Versuche wurden in einem Nebengebäude des staatl. Schachts „Einigkeit" in einer Höhe von 739 m über dem Meeresniveau mit dem Kolhörsterschen Apparat neuester Konstruktion[2]) durchgeführt. Die Empfindlichkeit des Apparates bei einer Kapazität von 1,18 cm und wirksamen Volumen von 4000 cm wurde allerdings nicht allzu groß, da der mindeste Wert der natürlichen Zerstreuung, der in Prag gefunden wurde, immer noch im Durchschnitt 30,5 Volt/Stunde im Freien betrug, was einer Ionisation von etwa 17,5 I im Innern des Apparates entspricht, doch aber konnte man erwarten, daß bei einem mittleren Wert von etwa 2 I[3]) für die unbekannte durchdringende Strahlung der Atmosphäre wenigstens der Größenordnung nach die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten in Blei erfolgen kann. Der Bleipanzer, mit dem der ganze Apparat völlig umhüllt war, wurde aus Bleiplatten von den Dimensionen 40 × 40 cm und Bleiklötzen 25 × 10 cm zusammengelegt; die Dicke der Bleiplatten variierte von 0,5 bis zu 2,0 cm, während die Bleiklötze eine einheitliche Dicke von 5 cm hatten. Im innersten Panzer von 2 cm Dicke wurde eine Beleuchtungsvorrichtung für die Ablesung eingebaut; diese bestand aus einem 4-Voltlämpchen, das mit einem, außerhalb dem Panzer stehenden Trockenelement verbunden wurde. Soweit die Dicke des Panzers die Länge des Mikroskops nicht überstieg, wurde an der vorderen Seite des Panzers eine kleine Öffnung belassen, gerade so groß, daß das Mikroskop hineinpaßte; allerding wurde das Okular des letzteren nach jeder Ablesung mit einem Bleiklotz von derselben Dicke wie der Panzer überdeckt.

Nachdem die Dicke des Panzers die Länge des Mikroskops überstiegen hatte, wurde immer so verfahren, daß nach einer raschen Ablesung die ganze vordere Seite des Panzers mittels eines kleinen Wagens angelegt wurde. Da die Ablesungszeit gegen die ganze Beobachtungszeit sehr klein war (einige Sekunden gegen mindestens eine Stunde) konnte der momentane Mangel an gleichmäßiger Abschirmung des Apparates nicht wesentlich in Betracht kommen.

Alle diese Versuche haben im allgemeinen ergeben, daß die spontane Ionisation im Innern des Apparates praktisch konstant bleibt, sobald die Dicke des Panzers 10 cm Blei erreicht hat.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe sind in nebenstehender Tabelle sowie in der Kurve enthalten.

Die letzten drei Werte für die Ionisation sind immer Mittel von vier Beobachtungen, die immer bis auf 1,2 Proz. miteinander übereinstimmten. Aus der graphischen Kurve ergibt sich die Halbierungsdicke für die äußere Strahlung zu etwa 16 mm, wenn man die Reststrahlung von 15,5 I als Wert der eigenen Aktivität des Apparates annimmt. Dieser Wert von 16 mm stimmt mit der Halbierungsdicke 1,39 cm *Pb* für γ-Strahlen von *RaC* überein. Die Differenz von etwa 2 mm zwischen den beiden Werten kann man wohl dem *Ra*-Gehalt von Blei zuschreiben. Die Absorptionskurve entspricht also vollständig der Absorptionskurve von *RaC*-γ-Strahlung, im Einklang mit den, mit noch weit empfindlicherem Apparate durchgeführten Versuchen des Herrn G. Hoffmann[1]). Wenn man dagegen die Ionisation für die eigene Höhenstrahlung nach Kolhörster[2]) zu 2 I an-

1) Diese Zeitschr. 26, 669, 1925.

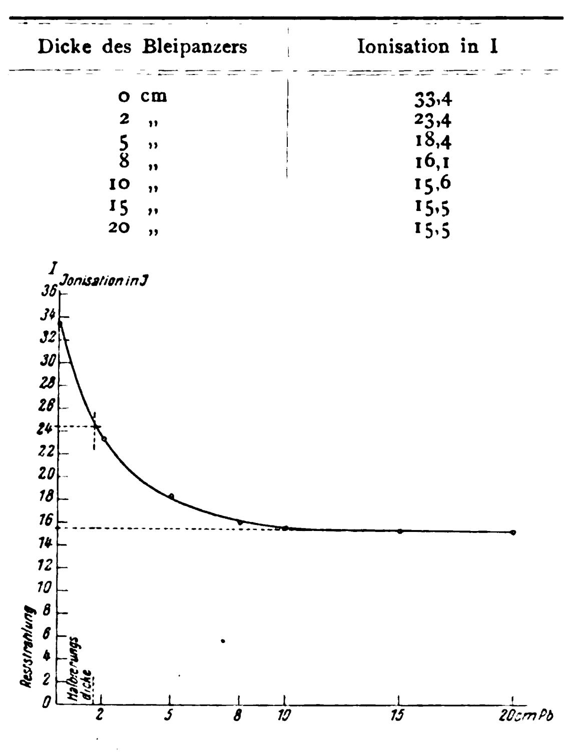
2) W. Kolhörster, Zeitschr. f. Physik 5, 107, 1921. Der Apparat wurde von der Firma Günther & Tegetmeyer (Braunschweig) im Jahre 1922 für das staatl. radiologische Institut Prag verfertigt.

3) W. Kolhörster, Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre, S. 59. Probleme der kosmischen Physik, Band V, 1924.

1) loc. cit.

2) loc. cit.





Dicke des Bleipanzers	Ionisation in I
0 cm	33,4
2 „	23,4
5 „	18,4
8 „	16,1
10 „	15,6
15 „	15,5
20 „	15,5

nimmt, sollte nach der graphischen Interpolation aus der Absorptionskurve für Höhenstrahlung ($\mu_{Pb} = 0{,}028\ \mathrm{cm}^{-1}$, vgl. Hoffmann, loc. cit.) nach der Abschirmung mit 10 cm Blei von dieser Höhenstrahlung noch 76 Proz. d. i. 1,51 I, nach der Abschirmug mit 20 cm Blei noch etwa 57 Proz., d. i. 1,14 I, verbleiben. Die Differenz zwischen den Werten, die für 10-cm-Panzer und 20-cm-Panzer erhalten wurden, sollte also mindestens etwa 0,4 I betragen, also mehr als 2,5 Proz. des in den drei letzten Messungsserien gefundenen Wertes; solche Differenz wurde aber keineswegs gefunden, sondern die Einzelbeobachtungen stimmten, wie schon angeführt, bis auf 1,2 Proz. miteinander.

Daß die sogenannte Höhenstrahlung nicht kosmischen Ursprungs ist, sondern daß sie durch die Strahlung der radioaktiven Induktionen erklärt werden kann, schien mir wahrscheinlich, schon seitdem Thibaud[1]) die kurzwellige RaC-γ-Strahlung analysiert hat. Nach seinen Ergebnissen soll sich die Strahlung von RaC aus vier Strahlentypen von den Wellenlängen:

$$\lambda_1 = 0{,}0205,\ \lambda_2 = 0{,}0110,\ \lambda_3 = 0{,}0100,$$
$$\lambda_4 = 0{,}00704\ \text{Å-Einheiten}$$

zusammensetzen. Wenn man nach der Ahmad-Stonerschen[2]) Gleichung für den scheinbaren Absorptionskoeffizienten

1) Thibaud, C. R. **179**, 167, 1924.
2) Ahmad-Stoner, Proc. Roy. Soc. **106**, 17, 1924.

$$\mu = \frac{\varrho \cdot N}{A} \cdot (1{,}92 \cdot 10^{-25} Z - 2{,}29 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda^3 Z^4),$$

wo ϱ = Dichte des absorbierenden Mediums,
Z = Ordnungszahl des absorbierenden Mediums,
A = Atomgewicht des absorbierenden Mediums,
N = Avogadros Konstante

den wahren Absorptionskoeffizienten, der durch das zweite Glied der Parenthese ausgedrückt ist, für Blei errechnet, so bekommt man für die verschiedenen angegebenen Wellenlängen in cm^{-1}:

$$\mu_1 = 0{,}295,\ \mu_2 = 0{,}0455,\ \mu_3 = 0{,}0342,$$
$$\mu_4 = 0{,}0119.$$

Schon der zweite Absorptionskoeffizient ist also ungefähr zehnmal kleiner als der gewöhnlich für RaC-γ-Strahlung angegebene und müßte, in die Formel[1]) für die Wirkung der radioaktiven Stoffe der Atmosphäre, nämlich

$$N = 2\pi K \frac{\varrho}{\mu}$$

(N = die gesamte ionisierende Wirkung, K = Evesche Zahl, ϱ = Gehalt eines Kubikzentimeters an radioaktiven Stoffen in Gramm ausdrückt), eingesetzt, zehnmal größeren Wert für N ergeben.

Allerdings ist hier mit dem wahren Absorptionskoeffizienten und für Blei gerechnet, in der Praxis ist dieser Koeffizient von dem scheinbaren Koeffizienten, der durch Streuung gegeben ist (erstes Glied der Parenthese), weit überdeckt; es liegen also viel kompliziertere Verhältnisse vor, die sich weiteren theoretischen Überlegungen bis jetzt vollständig entziehen.

Die Streuung der Strahlen, die durch das erste Glied der Parenthese ausgedrückt ist, bewirkt es auch, daß der scheinbare Absorptionskoeffizient der γ-Strahlung von RaC, nach dieser Gleichung für die vier Wellenlängen berechnet, nur Werte zwischen

$$\mu_1 = 0{,}796 \text{ und } \mu_4 = 0{,}532\ \mathrm{cm}^{-1}$$

ergibt.

Es besteht also keine Hoffnung — die wenigstens annähernde allgemeine Gültigkeit der Ahmad-Stonerschen Formel vorausgesetzt —, daß durch direkte Messung des Absorptionsvorgangs bei γ-Strahlen von Radiumpräparaten ohne besondere Einrichtung niedrigere Werte für den Absorptionskoeffizienten erhalten werden können als bisher. Die abweichenden Resultate einiger Autoren, unter anderem auch des Herrn Hoffmann, sind wohl nur auf

1) Kolhörster, loc. cit. S. 37.

Fehler der Meßanordnung zurückzuführen. Allerdings aber sind alle Versuche, durch die Wasser- oder Eisabschirmung den Absorptionskoeffizienten der durchdringenden Höhenstrahlung der Atmosphäre zu ermitteln aus den von Herrn Hoffmann angegebenen Gründen, ganz verfehlt und die Bleiabsorptionsversuche sind als viel maßgebendere zu betrachten. Ihre Ergebnisse weisen auf den gewöhnlichen Ursprung der Höhenstrahlung, nämlich auf die γ-Strahlen von den radioaktiven Induktionen hin.

Es wäre von größtem Interesse, wenn die Abschirmungsversuche mit einem so empfindlichen Instrumente, wie es das des Herrn Hoffmann ist, in großen Höhen, wo nach Heß und Kolhörster[1]) die Ionisationsstärke besonders ansteigen soll, durchgeführt werden möchten.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß schon Brown[2]) seinerzeit darauf hingewiesen hat, daß der Ursprung der durchdringenden Höhenstrahlung in der Strahlung der radioaktiven Induktionen gesucht werden kann.

1) Literatur siehe Kolhörster, loc. cit.
2) Physical Review **24**, 207, 1924.

Prag, Staatliches Radiologisches Institut, 17. November 1925.

(Eingegangen 19. November 1925.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES III. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN DANZIG VOM 10.—16. SEPTEMBER 1925.

H. Seemann (Freiburg i. Br.), Ein Röntgenspektrograph mit absoluter Nullpunktsbestimmung ohne Teilkreis. In der Sitzung gekürzt vorgetragen.

Der Nullpunkt des Röntgenspektrums im Spektrometer liegt im Horizont der reflektierenden Kristalloberfläche oder bei Spektralmethoden für durchfallende Strahlung (Da Andrade-Rutherford, Friedrich-Seemann [Fig. 7], Siegbahn) in derjenigen Ebene der reflektierenden Strukturfläche, die durch den Spalt des Spektrometers hindurchläuft. Bei den Methoden mit Oberflächenreflexion (Bragg [Fig. 1], Seemann Schneidenmethode [Fig. 4] und Lochkameramethode, Fig. 6) wäre es möglich, den Horizont der reflektierenden Fläche auf optischem Wege zu finden, wenn man völlig stufenfreie Spaltflächen von fehlerlos gewachsenen Kristallen zur Verfügung hätte. Es ist denkbar, von Gips, Glimmer und Kalkspat derartige Flächen zu erhalten und sie in der bekannten Weise mittels Fernrohren und Fadenkreuzokularen im Spektrometer so zu justieren, daß ihre Ebene einerseits durch den Spalt und andererseits durch den gegebenen oder zu wählenden Ort des Nullpunktes im Spektrometer hindurchläuft. Man wäre dann imstande, jede einzelne Spektralaufnahme von der auf diese Weise justierten Nullstellung des Kristalles aus durch Schwenkwinkelmessung (Braggs Ionisationsspektrometer) oder Abstandsmessung (alle anderen Methoden) auszuwerten. Abgesehen von der Seltenheit solcher Kristallflächen stößt aber die Anbringung und die Bewegungsfreiheit von Fernrohren an Röntgenspektrometern auf so große Schwierigkeiten, daß man von Anfang an die Nullpunktsbestimmung durch Aufnahmen von zwei spiegelbildlich zur Symmetrieachse des Spektrometers liegende Spektralaufnahmen ausgeführt hat, deren Nullpunkte bei den Braggmethoden zusammenfallen.

Der Bragg-Spektrograph.

Das bei Bragg-Spektrographen allgemein benutzte Verfahren zur absoluten Wellenlängenmessung einzelner Spektrallinien ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die durch den Spalt S in die kreisförmige Bragg-Kamera eintretenden Strahlen fokussieren die unter dem Glanzwinkel α vom Kristall reflektierten Strahlen nach den Peripheriepunkten M und N, wenn die Kristallfläche zwischen den Stellungen $K_1 K_2$ und $K_3 K_4$ um die Winkelbereiche δ_1 und δ_2 geschwenkt wird. Einer genauen Winkeleinstellung der Kristallfläche K gegen den Zentralstrahl SO bedarf es also nicht, so daß eine ganz rohe Kreisteilung am Schwenkmechanismus ausreichend wäre.

Der Bogen $MN = \text{arc}\, 4\alpha$ ist demnach die gesuchte Größe. Wenn man die bei M und N tangierenden photographischen Platten durch ein vom Spektrometer abnehmbares festes Gerüst unverrückbar miteinander verbände und sie an diesem Gerüst entwickelte, wäre es möglich, die Sehne MN mittels Komparator oder Teilmaschine zu messen und auf diese Weise eine feine Kreisteilung am Spektrographen zu sparen. Die Genauigkeit des Verfahrens hängt jedoch sehr von der Größe des Winkels α ab und von der Genauigkeit, mit der man die beiden Platten an zwei vorgegebene Punkte des Kreises CO anbringt.

Die Korrekturrechnungen zur Reduktion der Plattenebene auf den Kreisbogen wären lästig. Filmstreifen zu benutzen brächte Ungenauigkeit durch Kontraktion und Durchbiegung mit sich. Vor allem aber wäre eine nachträgliche Präzisionsmessung der Platten oder Filme nach ihrer Entfernung vom Halter nicht mehr möglich. Da dieselbe erfahrungsgemäß sehr oft vorkommt, müßte man versuchen, die Platten etwa an Stahlbändern zu befestigen und sie mit diesen zusammen aufzubewahren, um sie zwecks nochmaliger Ausmessung wieder an das kreisbogenförmige Gerüst anzuklemmen.

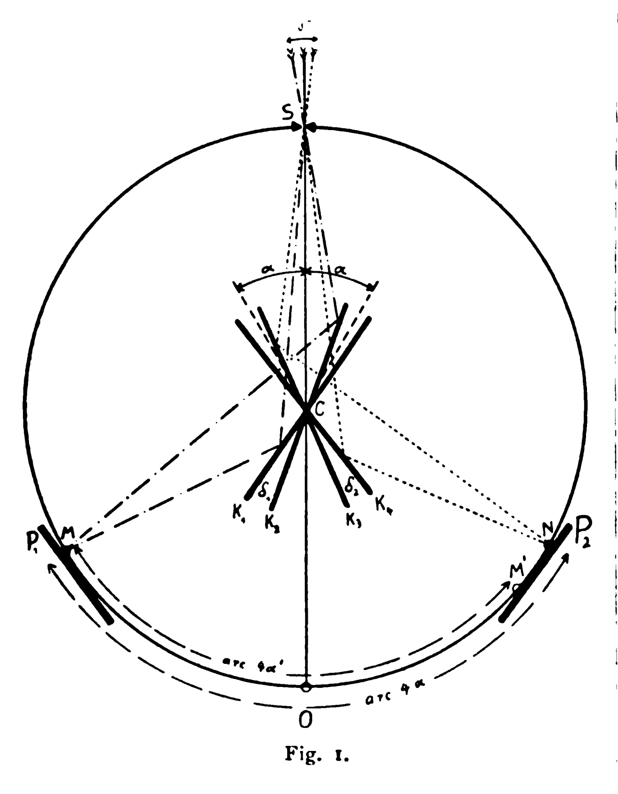


Fig. 1.

Alle diese Schwierigkeiten werden bei Aufnahmen kleiner Spektralbereiche vermieden, wenn man die beiden spiegelbildlichen Spektren auf eine einzige Platte aufnimmt, die man von der Stellung P_1 in die Stellung P_2 bringt und den zurückgelegten Bogenweg an einer Kreisteilung abliest. Hierbei genügt es, den gesuchten Bogen angenähert zu kennen, was ja so gut wie immer der Fall ist. Man schwenkt die Platte, nachdem man die Aufnahme in Stellung P_1 gemacht hat, um den mutmaßlichen Wert $4\alpha'$ und macht in dieser Stellung P_2 eine zweite Aufnahme. Die Spektrallinie des Glanzwinkels α erscheint dann bei N auf der Platte, während ihr vorher aufgenommenes Spiegelbild bei M' liegt. Der Abstand $M'N$ ist dann arc $4(\alpha-\alpha')$. Er wird mit Komparator oder Teilmaschine gemessen und liefert mit dem mit der Kreisteilung des Spektrometers gemessenen $\sphericalangle\, \alpha'$ den Wert von α.

Wie man schon auf der Zeichnung sieht, ist für Präzisionsmessungen eine Korrektur durch Reduktion der Tangente auf den Bogen bei sehr kleinen Abständen $M'N$ nicht nötig, wenn P den Kreis CO genau tangiert. Diese Berührung einzustellen ist aber nicht einfach, da der durch CS gegebene Radius schwer meßbar ist. Man kann besonders bei Bragg-Siegbahnschem Vakuumspektrographen mit dem Mikroskop des Komparators oder dem Fernrohr des Kathetometers die Schneiden des Spaltes S nicht anvisieren. Auch die Markierung der Drehachse in der Höhe der Kristallflächenmitte erfordert feine Zentrierungsmechanismen. Noch schwieriger ist die Aufsuchung des Punktes, an dem die Platte in ihrem festen Rahmen den Kreis tangieren soll. Auch hier muß der Rahmen eine mikrometrische Feinverstellung besitzen, die die Platte sehr genau parallel der Drehachse der Kreisteilung hält und verschiebt, wenn man es nicht vorzieht, dem Spalt diese radiale Schlittenführung zu geben. Auch an die Plattenoberfläche kann man mit Mikroskop oder Fernrohr nicht ohne weiteres heran.

Wenn man mit Maßstäben, mögen sie noch so fein geteilt sein, oder mit eigens konstruierten Stabmikrometern an diese Abstandsmessungen herangehen wollte, würde man unmöglich eine Genauigkeit der gesamten Spektralmessung erreichen können, die die Genauigkeit einer großen Präzisionskreisteilung auch nur der Größenordnung nach erreichte.

Die Hauptfehlerquelle der Braggschen fokussierenden Methode liegt aber in der Fokussierung selbst. Sie kann nur dann genau fokussieren, wenn die Kristalloberfläche so genau plan ist wie eine gut geschliffene Glasplatte, wie Verf. ausführlich gezeigt hat (1). Fig. 2 zeigt dies für den günstigsten Fall einer treppenförmigen Spaltfläche eines fehlerlos gewachsenen unverbogenen Kristalls. Die richtig zentrierte Kristallfläche K_2B würde, wenn sie über die ganze Oberfläche des Kristalls angespalten wäre, die beiden Strahlen 1 und 2 nach ihren wahren Orten M und N fokussieren, wie die gestrichelten Linien zeigen. Die vorspringende Stufe von K fokussiert jedoch tatsächlich nach M' und N'. Die Abstände MM' und NN' sind bei kleinen Reflexionswinkeln im Mittel doppelt so groß als die Höhe der Stufe.

Weit schlimmer wirken Knicke der Kristallfläche schief zur Richtung K_1C und um so mehr, je weiter von der Drehachse C sie an den Enden des Kristalles liegen. Auch Abschleifen würde hieran nichts ändern, selbst wenn es nicht

zur Zerstörung der Struktur der obersten Kristallschicht führte. Dasselbe gilt für Krümmungen (vgl. 1).

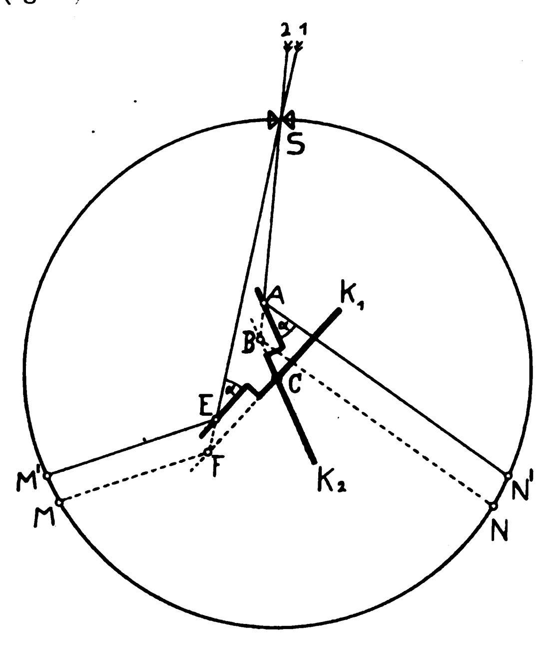


Fig. 2.

Wie man hieraus ersieht, ist die Fokussierung keineswegs ein Allheilmittel zur Elimination von Kristallfehlern, wohl aber zur unkontrollierbaren Vertuschung von Meßfehlern. Ein Bragg-Spektrogramm ist „geschmeichelt". Richtig ist es nur dann, wenn es mit einem Kristall aufgenommen wurde, der ohne Fokussierung, also feststehend, ein gutes Bild liefert. Nur Kratzer und kleine Unregelmäßigkeiten, die einen kleinen Teil der Gesamtfläche bilden, verschwinden durch die Fokussierung ebenso wie die Kratzer einer Linse. Sie erscheinen aber als Schleier wieder und stören bei quantitativer Ausmessung dennoch.

Der Grundsatz, daß man auch bei Röntgenspektralanalyse nur mit dem besten Analysator das beste erreichen kann, wird also durch Fokussierung nicht umgangen. Ganz besonders schwierig wird die Beschaffung guter Kristalle bei der Fokussierung unter kleinen Reflexionswinkeln, also bei harten Strahlen oder großen Gitterkonstanten oder beiden, wenn kein Verlust an Lichtstärke eintreten soll. Dann muß nämlich der Kristall, wie Verf. früher zeigte (2) enorm lang sein, um das zur Fokussierung bei größeren Reflexionswinkeln notwendige divergente Strahlenbündel voll auszunutzen. Da so große Kristalle von der erforderlichen Güte nicht existieren, bleibt zur Vermeidung von Lichtstärkeverlusten, die bei stundenlangen Expositionen sehr ins Gewicht fallen, nur übrig, das einfallende Strahlenbündel fast streifend von dem zum Spalt parallelen Antikathodenspiegel in den Spalt gelangen zu lassen oder unter Verzicht auf hohe Wattbelastung der Röhre einen kleinen Brennfleck zu benutzen. Letzterer Ausweg kommt bei Emissionsanalyse leicht verstäubender Stoffe gar nicht in Frage, ersterer bringt immer Absorptionsverluste mit sich.

Die Verkleinerung der Divergenz des einfallenden Bündels hat außerdem den großen Nachteil, die Empfindlichkeit der Zentrierung des Bündels auf die Drehachse zu erhöhen. Die volle Ausnutzung des Strahlenbündels in jeder Stellung des Kristalls ist für quantitative Messungen im Spektrum unerläßliche Voraussetzung, desgleichen ist ein möglichst wenig streifender Austritt der Strahlung von der Antikathode oft wichtig, um die Unstetigkeit durch Selbstabsorption herabzusetzen. Da andererseits bei Messung der K-Serie der schweren Elemente selbst bei den Kristallen kleinster Gitterkonstante Reflexionswinkel bis herab zu $1{,}5^0$ und bei Minimumwellenlängenmessungen sogar bis $0{,}5^0$ vorkommen, muß bei der fokussierenden Methode in diesem Gebiet eine starke Abblendung des Bündels erfolgen, die im ungünstigsten Falle nur wenige Prozent der durch den Spalt gelangenden Strahlung beträgt.

Es wäre ein Irrtum zu glauben, daß diese Frage der Lichtstärke des Spektrographen bei den an modernen Pumpen betriebenen Röntgenröhren und leistungsfähigen Hochspannungsanlagen von untergeordneter Bedeutung seien. Die große Zahl der in der Literatur angegebenen Röhren bieten mit Ausnahme der Philips-Chromstahlröhre nach Bouwers (3) so viele Kittungen in nächster Nähe des Entladungsraumes, daß sie sich nicht vor der Belastung hoch erhitzen lassen, um den Gasbelag auszutreiben. Sie gasen daher zu stark und sind meistens viel zu eng, um die austretenden Gasmengen schnell genug zu beseitigen. Besonders bei der Emissionsanalyse ist die Heizbarkeit der Antikathode ohne elektrisches Feld unumgänglich für hohe Kathodenstrahldichte.

Für die Messung harter Strahlen mit lichtstarken (leichten) Kristallen hoher Auflösung kommt der Bragg-Spektrograph aber schon deshalb nicht in Frage, weil er den grundsätzlichen Fehler hat, die Dicke der reflektierenden Oberflächenschicht als abgetönten Saum an der kurzwelligen Seite neben die Spektrallinien zu projizieren, und zwar mit steigendem Reflexionswinkel für ein und dieselbe Wellenlänge in wachsendem Maße bis zu einem Maximum bei etwa 45^0, wie Fig. 3 zeigt. Der in der Stellung K_1 befindliche Kristall reflektiert an seiner

Oberfläche bei E die I. Ordnung einer Spektrallinie, die bei N auf der Platte erscheint, desgleichen in der Stellung K_2 die IV. Ordnung derselben Linie, die von A aus nach M reflektiert wird. Wenn der Kristall für die Wellenlänge sehr durchlässig ist, gelangen auch die in großer Tiefe des Kristalls abgebeugten Strahlen noch in merklicher Stärke aus dem Kristall heraus. Für die Tiefe, aus der heraus diese (z. B. bis auf 10 Proz. geschwächte) Reflexion noch stattfindet, ist nicht der vertikale Abstand von der Oberfläche maßgebend, sondern die im

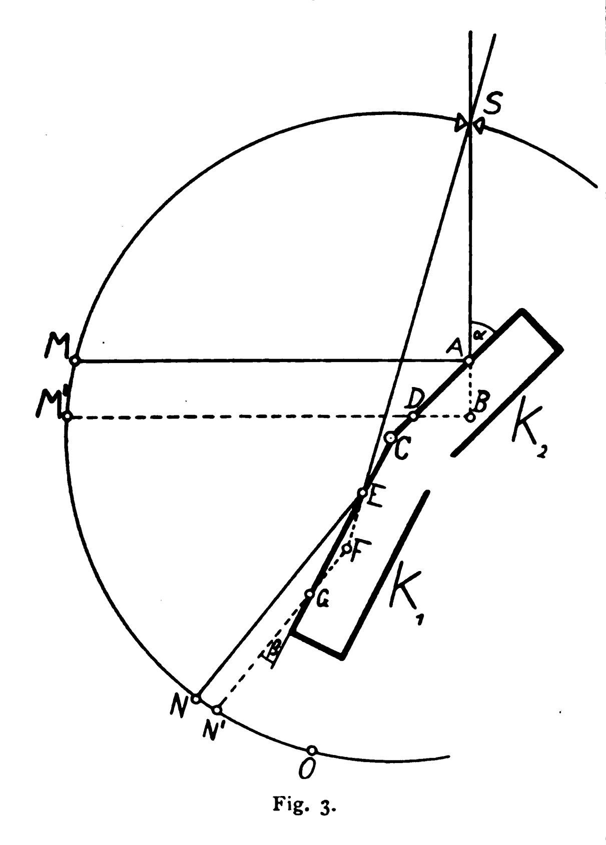


Fig. 3.

Kristall zurückgelegte Absorptionsweglänge. Die auf den gleichen Bruchteil des an der Oberfläche reflektierten Strahls geschwächten Strahlen aus den tieferen Schichten haben daher von ihrer Beugungsstelle bis zur Austrittsstelle immer gleich lange Wege zurückgelegt. In der Figur ist für diesen Fall $BD = FG$ wenn der Strahl DM' den gleichen Bruchteil der Intensität von AM besitzt wie GN' von EN.

Wie man ohne weitere Erläuterung sieht, wird die unter 45^0 reflektierte Spektrallinie IV. Ordnung bei M aus rein geometrischen Gründen um ein Vielfaches mehr nach M' verbreitert als ihre I. Ordnung bei N nach N', eine bei Spektroskopie mit kurzwelligen Linien wohlbekannte Erscheinung, die schon oft zur Entdeckung von auffallenden Pseudoeffekten geführt hat. Sie ist auch bei Mo-K-Linien und Steinsalz noch sehr schön reproduzierbar. Ein großer Teil der sogen. Präzisionsmessungen von Spektrallinien sind mit diesem Fehler der Bragg-Methode, der die Wellenlänge zu klein erscheinen läßt, behaftet.

Verfasser hat 1917 (4) diese Wirkung der „wirksamen Schicht" für Pt—L-Linien bei Zucker sogar in der Reproduktion der Spektrogramme deutlich vorführen können und eingehend behandelt. Auch die starke Zunahme des Effektes mit höheren Ordnungen tritt auf der dortigen Abbildung klar hervor. Kürzlich hat A. P. Weber (5) derartige Linienverbreiterung auch photometriert. Die Kurven zeigen eine überraschend große Zunahme der Verbreiterung schon in II. Ordnung. Er unterzieht von diesem Gesichtspunkt aus die Präzisionsmessungen von Siegbahn und anderen im Vergleich mit den mit Schneidenspektrograph ausgeführten eigenen Präzisionsmessungen einer Kritik mit dem Resultat, daß auch die neueste und beste Siegbahnsche Messung von Cu—$K\alpha_1$ infolge dieses systematischen Fehlers der Bragg-Methode getrübt sei.

Endlich sei noch auf eine technische Schwierigkeit der fokussierenden Spektrographen, insbesondere solcher für Vakuumbetrieb, hingewiesen. Es ist kaum möglich, wenigstens bei letzteren, den Radius des Fokuskreises zu ändern. Alle orientierenden Aufnahmen müssen daher entweder mit einem besonderen kleinen Spektrographen aufgenommen werden oder die großen Expositionszeiten sind mit in Kauf zu nehmen.

Die Schneidenmethode.

Es sollen nun die Methoden beschrieben werden, die alle obigen Schwierigkeiten vermeiden, ohne neue hinzuzufügen. Zunächst die Schneidenmethode. Sie ist seit 9 Jahren bekannt (6), hat aber so gut wie garkeine Beachtung gefunden, weil ihr der Vorwurf gemacht wurde, daß sie den Nullpunkt nicht genau festzustellen gestattete. Erst in allerjüngster Zeit wurde sie von Mark und Szilard (7), Kulenkampff (8) und mit besonderer Sorgfalt von A. P. Weber (9) zum Nachweis der Nichtexistenz der Clark-Duaneschen Sekundärspektren bei Verwendung fehlerloser Kristalle benutzt. Schon 1921 hatten W. Vogel (10) und A. P. Weber (11) gezeigt, daß man durch Schwenkung des Kristalls um 180^0 um eine horizontale Achse das ganze zu messende Spektrum zweimal auf dieselbe Platte bringen könne, ohne die Platte zu bewegen und so ohne Kreisteilung für das ganze Spektrum ein Mittelungsverfahren zur Anwendung zu

bringen, wie es im Prinzip bei der Bragg-Methode benutzt wird. Während bei letzterer die Wellenlängenskalen der beiden Aufnahmen in entgegengesetzter Richtung verlaufen, und nur in nächster Nähe einer einzelnen vorgegebenen Linie koinzidieren, laufen sie in erster parallel und nur um einen möglichst kleinen Betrag gegeneinander versetzt. Vogel schwenkt Kristall samt Schneide um eine vertikale Achse und mißt die 180°-Drehung mit Fernrohr und Spiegel genau. Er erhält auf einer großen Platte zwei spiegelbildliche Spektren, deren wahre Nullpunkte einen kleinen Abstand voneinander haben, der sich aus der Exzentrizität der Schneide und der Kristalloberfläche gegen die Drehachse ergibt. Von der Genauigkeit dieser Exzentrizitätsmessung, die mit Teilmaschine oder Komparator ausgeführt wird, hängt die Genauigkeit der ganzen Messung in der Hauptsache ab.

Weber schwenkt den Kristall allein um eine horizontale zur Platte parallele Achse, die den Spalt senkrecht schneidet, um 180° und erhält zwei sich um so genauer deckende Spektren, je genauer die reflektierende Kristallfläche senkrecht zu dieser Drehachse sitzt. Er nennt die durch die Schneidenkante senkrecht zur Drehachse laufende Ebene, die durch die Mitte zwischen den wahren Nullpunkten der beiden Spektren hindurchläuft, wohl definiert, ohne jedoch anzugeben, wie sie aufgesucht wird.

Beide Verfahren erfordern einen Apparat mit sehr exakten Drehachsen, besonders bei Weber. Letztere muß nicht nur sehr genau zentrisch laufen, sondern darf auch in der Längsachse nicht verschiebbar sein, erfordert dafür aber keine Genauigkeit der 180°-Drehung, also kein Fernrohr. Lang (12) und Weber (5) haben im Bonner Physikalischen Institut einen Schneidenspektrographen benutzt, der sowohl für die Kristallschwenkung nach Vogel als auch für die nach Weber eingerichtet ist. Wie sein Photogramm und das von Weber (5) zeigt, steht dieses Präzisionsinstrument jedenfalls an Kompliziertheit einem Bragg-Spektrographen wenig nach. Es ist nur die große Teilung überflüssig gemacht, die ja allerdings das teuerste an letzterem ist.

Es wird in folgendem ein Spektrograph beschrieben, der unter Benutzung der Weberschen 180°-Schwenkung um eine horizontale senkrecht zum Nullstrahl liegende Achse die Fixierung des Nullpunkts auf der photographischen Platte (bzw. dessen Aufsuchung mittels Ionisationskammer) mit denkbar größter Einfachheit, Sicherheit und Genauigkeit gestattet und zwar nicht nur für die Schneidenmethode wie bei Weber und Lang, sondern auch für die Lochkamera und Fenstermethode an derselben Kamera. Fig. 4 zeigt die Kamera $MOEH$ von oben im Schnitt. S ist die mittels Mikrometer W verstellbare Schneide, P die photographische Platte und K der Kristall. K ist auf einer Platte aufgekittet, die mittels Mikrometer V gegen die Schneide S bewegt werden kann. Das System KV sitzt an dem brückenförmigen prismatischen Körper F, der mit seinen Fußflächen m und n gegen die vertikale plan geschliffene Fläche MO gedrückt werden kann, sowohl in der Stellung der Figur als

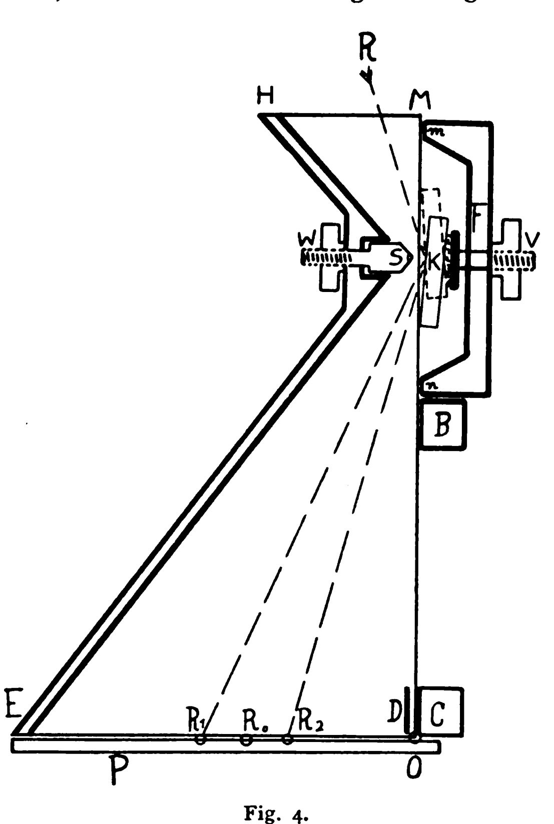


Fig. 4.

auch nach Drehung um 180° (wie bei Weber) durch Vertauschung von m und n. Die praktisch nie genau in die Ebene MO justierte Kristallspaltfläche entwirft eine Spektrallinie, die in beiden Stellungen durch je eine Exposition auf dieselbe unverrückt gelassene Platte aufgenommen wurde, einmal bei R_1 und einmal bei R_2. Der Kristall ist in der einen Stellung ausgezogen gezeichnet und in der andern gestrichelt. Er bleibt während des ganzen Verfahrens fest an F sitzen.

Der wahre Abstand der Spektrallinie vom Nullpunkt ist gegeben durch den mittleren Abstand von R_1 und R_2 von O, also durch

$$R_0O = {}^1/_2\ (R_1O + R_2O),$$

wenn R_1 und R_2 sehr nahe nebeneinander liegen, oder noch besser, wenn das eine Spektrum auf die obere Hälfte von P und das andere

auf die untere entworfen wird unter Benutzung von Halbierungsblenden. Die 180°-Schwenkung ist demnach hier ohne Benützung einer Welle[1]) mit einer Genauigkeit und Einfachheit möglich, die nur durch schlechten Planschliff der Berührungsflächen *m* und *n* beeinträchtigt werden könnte.

Es handelt sich nun noch um die Markierung des Punktes *O* auf der Platte, der sehr genau in der durch die Anschlagflächen *m* und *n* liegen muß. Hierfür sind zwei Wege möglich. Der erste besteht darin, die Schneide *S* so nahe an die Ebene *MO* heranzustellen, daß nur ein äußerst schmales Strahlenbündel längs *MO* auf die Platte gelangen kann. Dann stellt dessen Projektion mit hoher Genauigkeit unmittelbar die Nullinie dar. Die Expositionsdauer solcher Nullstrahlaufnahmen ist aber recht erheblich und außerdem muß bei nicht sehr weichen Strahlen eine besondere möglichst stumpfwinklige Schneide oder gar ein flacher Klotz an die Stelle von *S* gebracht werden, um die Durchlässigkeit der Schneide mit Sicherheit ganz auszuschalten. Eine Durchlässigkeit der Flächen *m* und *n* ist bei genügender Breite nicht zu befürchten. Bleiglas, eventuell von 80 Proz. Bleigehalt, oder Wolfram ist hier das geeignetste Material. Die seit 1919 mit den Schneiden- und Lochkameraspektrographen[2]) im Handel befindlichen Körper *F* der Fig. 4 bestehen aus 60 Proz. Bleiglas mit Einsätzen aus Blei-Wismut bei *m* und *n*. Sie ermöglichen nicht nur die beschriebene Nullpunktsmarkierung, sondern werden seit 1919 bei der Fabrikation zur Justierung benutzt. Um ein dauernd genaues Anliegen von *m* und *n* an die Anschlagfläche des Spektrographen zu ermöglichen, besteht der ganze Teil links von *m* und *n*, der sogen. Kopf, aus Bleiglas (13).

Für die Präzisionsausführung sowohl der Nullpunktsfixierung auf der Platte als auch der 180°-Schwenkung müssen diese Kristallbrücken jedoch in ganz besonderer Lage an die Anschlagfläche *MO* gedrückt werden, nämlich so, daß die äußeren Kanten *M* und *N* der Kristallbrücke *F* von der Schneide *S* gleich weit entfernt sind, wie in Fig. 4 und schematisch nochmals Fig. 5 zeigt. In Fig. 5 ist nur die Schneide *S*, der Kristallhalter *F* und die Platte *P* dargestellt. Der Punkt *K* bedeutet die reflektierende Kristalloberfläche gegenüber *S*. Er liege genau in der Verbindungslinie *MN*. Der Abstand *S*—*K* ist demnach die Spaltweite. Das von der Strahlenquelle ausgehende Strahlenbündel *A* projiziert sich durch das Dreieck

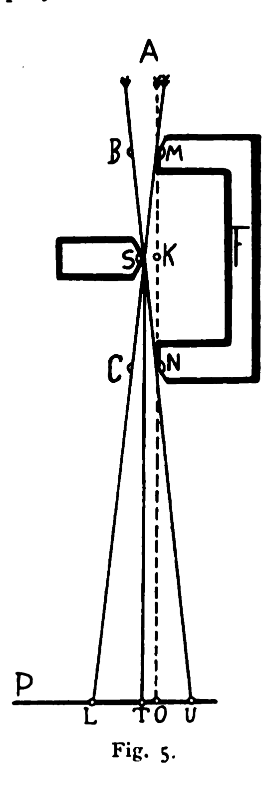


Fig. 5.

SMN hindurch unsymmetrisch zu *MNO*, aber symmetrisch zum Lot *ST*, das parallel *MN* läuft. *TO* erscheint daher als Kernschatten des Dreieckes *MNS*. Dieser Kernschatten ist die wahre Nullinie des Spektrums. Von seiner Mittellinie aus bis zu den Mittellinien der Spektrallinien sind die spektralen Abstände zu messen. Man kann diese Mitte zwischen *T* und *O* durch Photometrieren finden. Sie bildet bei sehr

1) Auf Anfrage teilte Herr Weber mit, daß die Lagerung des als Welle dienenden ringförmigen Kristallhalters aus Metall in einer ringförmigen schmalen Nute besteht, die in den Kamerakörper um die Schneide herum eingedreht ist. Die ebenen Flächen dieser Nute und ihrer Umgebung ebenso wie die des widergleichen Falzes des Kristallhalters liegen mehrere Millimeter links parallel der Ebene MO (Fig. 4 der vorliegenden Arbeit). Sie können daher nicht zur Ausblendung des absoluten Nullpunktes verwendet werden. Die prismatische Quernute des Weberschen Kristallhalters könnte vielleicht hierfür ausgebildet werden. Verf. hält es aber für technisch fast unmöglich, den Boden dieser Nute auf 1 Sekunde genau parallel den ebenen Stirnflächen des Kristallhalters zu schleifen (von Fräsen kann keine Rede sein). Absolute Nullpunktsbestimmungen wurden auch von Weber und Lang nicht gemacht. Auch stößt die Befestigung von sehr großen oder sehr kleinen Kristallen und Kristallnadeln in dem Weberschen Kristallhalter auf Platz- und Befestigungsschwierigkeiten. Für die Lochkamera und Fenstermethode ist der Webersche Kristallhalter kaum verwendbar und auch nicht benutzt worden. Es müßte für ihn eine besondere Ringnute eingefräst oder eingedreht werden. Die Ringnuten und Falze bringen es mit sich, daß die sehr wichtige Beseitigung von Staub zwischen ihren ebenen Berührungsflächen sehr erschwert wird. Eine Herstellung des Weberschen Kristallhalters und der Ringnuten aus Glas dürfte kaum möglich sein.

2) In der Diskussion vorgeführt und ausgestellt auf dem 86. Naturforschertag in Nauheim 1920.

engem Spalt den Scheitelpunkt der Schwärzungskurve von $LTOU$. Man kann die Mitte von TO aber auch bei weiterem Spalt dadurch finden, daß man die Halbschattengrenzen L und U photometriert, die ganz außerordentlich scharf sind, und von der Mitte T aus die halbe Spaltweite SK nach rechts abträgt. Die Schwärzung bei L ist ebenso groß wie bei U, steigt jedoch von L nach T langsamer an als von U nach O. T und O haben wieder gleiche Schwärzung, so daß man die Mitte von TO auch graphisch aus der Schwärzungskurve ermitteln kann. Die Ungleichmäßigkeiten der Flächenhelligkeit des Brennfleckes werden durch Schwenkung der Kamera während der Aufnahme eliminiert.

Die beschriebenen Verfahren zur direkten Nullpunktsbestimmung auf der photographischen Platte erfordern außer dem sehr genauen Anliegen von F an der Kamera noch eine erhebliche Genauigkeit der Lage von S in der Mitte zwischen M und N. Das Dreieck MSN muß gleichschenklig sein. Auch diese Bedingung läßt sich praktisch leicht erfüllen, indem man den Klotz B in Fig. 4 so anbringt, daß sein Abstand von S halb so groß ist wie die Länge von F, und F längs MO bis zum Anschlag mit ihm verschiebt.

Diese Anschlagvorrichtung erfüllt gleichzeitig auch den Zweck zu gewährleisten, daß nach der 180^0-Schwenkung von F genau dasselbe Flächenstückchen von K gegenüber S steht und an der Reflexion beteiligt ist. Es ist hierbei zu beachten, daß dieser reflektierende Flächenstreifen proportional dem Abstand Schneide-Kristall und proportional der Tangente des Glanzwinkels breiter wird. In der Mehrzahl der praktischen Fälle ist eine Kristallfläche von der Länge des Spaltes und 0,1—2 mm Breite genügend, um die maximale Lichtstärke der Reflexion zu erreichen. Alle vom Brennfleck nach diesem kleinen reflektierenden Streifen geometrisch möglichen Strahlen sind an der Reflexion beteiligt, da Hilfsblenden weder erforderlich noch wünschenswert sind. Das Einstellen der Kamera, die um eine vertikale Achse bei S oder an anderer Stelle schwenkbar ist, auf einen vorgegebenen Glanzwinkel erfordert um so weniger Genauigkeit, je breiter der Brennfleck ist. Man kann durch genügende Annäherung von S und K an einen großen Brennfleck, z. B. bei Metallröntgenröhren, einen Einfallswinkelbereich von 20^0 leicht erreichen, so daß die Einstellung auf eine bestimmte Linie ganz roh nach Augenmaß erfolgen kann. Die Flächenhelligkeit des Spektrums nimmt allerdings dann proportional der Brennfleckverbreiterung ab. Man kann sie aber dadurch wieder weitgehend kompensieren, daß man die Flächenbelastung der Antikathode mit Kathodenstrahlenergie erhöht, denn diese kann bei guter Kühlung auf fast denselben Maximalwert gebracht werden, als wenn der Brennfleck klein ist. Nur dauernd stark gasende Substanzen auf der Antikathode können diese Regulierung unmöglich machen.

Wie oben schon gezeigt, besitzt die fokussierende Bragg-Methode alle diese Vorteile bei Verwendung eines kleinen Kristalles nicht.

Es ist noch nachzutragen, in welcher Weise sich die Lage des Projektionsbildes $LTOU$ der Fig. 5 verschiebt, wenn das Dreieck MSN nicht gleichschenklig ist. Wenn F um den Betrag von d nach M zu verschoben wird, so rückt die Mitte T von LU nach O hin, ohne daß der Kernschatten TO sich mitbewegt. Die Schwärzungskurve des letzteren wird dadurch etwas unsymmetrisch, so daß ihr Maximum sich etwas verschiebt. Der Winkel φ, um den sich die Halbschattensäume L und M nach rechts bewegen, ist nach Fig. 5 durch die Gleichung gegeben:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{4 \cdot SK \cdot d}{MN^2},$$

wenn d klein gegen MN.

Dies ergibt $\varphi = 2''$, wenn $SK = 0{,}1$ mm, $d = 0{,}1$ mm und $MN = 65$ mm.

Die Verschiebung des Schwärzungsmaximums bzw. die Unsymmetrie der Schwärzungskurve des Kernschattens ist jedoch nur ein kleiner Teil dieses Betrages, so daß die Nullpunktsbestimmung aus dem Kernschatten genauer ist als die aus den Halbschattensäumen. Die Unsymmetrie von MSN ist daher von geringem Einfluß auf die Kernschattenmessung.

Alle Schwierigkeiten der Schattenmessung lassen sich umgehen, wenn man die Anschlagfläche MO (Fig. 4) der ganzen Länge nach plan schleift, den geschliffenen Klotz C bei O gegen MO preßt und die Platte D in festem Abstand von C anbringt oder verstellbar gleich dem jeweiligen Abstand von S bis MO. In letzterem Falle ist die Mitte des Schattens des Spaltes DC auf der Platte der Nullpunkt der Spektrallinien, die mit dieser Spaltweite aufgenommen wurden. In ersterem Falle hat die Mitte des Spaltbildes von CD vom wahren Nullpunkt den halben Abstand der Differenz der Spaltweite CD und des Abstandes zwischen S und MO.

Die außerordentliche Einfachheit und Genauigkeit des Verfahrens liegt auf der Hand. Die technische Ausführung eines sehr langen Planschliffes von höchster Genauigkeit ist jedoch

so teuer[1]), daß der Vorteil der Billigkeit des Schneidenspektrographen gegenüber einem Bragg-Spektrographen gleicher Größe bzw. optischer Länge unter Umständen ausgeglichen wird, zumal die ganze Kamera der Fig. 4 dann aus Bleiglas angefertigt werden muß. Die erreichbare Meßgenauigkeit dürfte aber zweifelsohne bei Planschliff um eine Größenordnung höher liegen als bei Kreisteilungen. Man kann die Verlängerung des Präzisionsschliffes über das Flächenstück bis $N'B$ hinaus jedoch ersetzen durch eine einmalige Korrektionsmessung der Abweichung der Ecke O aus der Anschlagebene von m und n, deren Resultat dann eine weitere Kamerakonstante bildet.

Eine Ausführung dieser Konstanten-Messung ohne optische Hilfsmittel ist folgende. Mit der obigen Kernschattennullmethode bei engstem Spalt wird auf der photographischen Platte der Nullpunkt fixiert, während D und C (Fig. 4) abgenommen sind. Es wird jedoch durch eine horizontale Halbierungsblende dafür gesorgt, daß nur die obere oder untere Hälfte des Projektionsbildes auf die Platte gelangt. Dann wird C mit D angebracht, wobei D unter Zwischenlage von einem Stückchen weicher Metallfolie gegen C gepreßt ist. Die Metallfolie ist nur in der Höhe zwischen C und D angebracht, in der bei der obigen Aufnahme die Halbierungsblende saß. Darauf wird nochmals von M her nach Entfernung von F und C durch den Spalt zwischen C und D hindurch bestrahlt. Die Abweichung der beiden Marken auf der Platte ergibt sich auf diese Weise unmittelbar. Durch Wiederholung der Messung, Umkehrung von F usw. kann die Genauigkeit beliebig gesteigert werden.

Sofern die Kamera aus Bleiglas angefertigt ist, fällt die Berücksichtigung der Temperaturdifferenz zwischen den Kamerateilen praktisch heraus, während große Metallkreisteilungen sehr empfindlich dagegen sind. Da es sich nur um eine einmalige Ausführung dieser Schliffkorrekturmessung handelt, kann statt der obigen Kernschattennullmethode auch folgende umständlichere, aber leichter ablesbare benutzt werden. Während F mit n und m an MO anliegt, wird innerhalb des horizontalen Kanals zwischen HM und B, durch den die Strahlen in die Kamera eintreten, von links her gegen die freiliegenden Flächenstücke m und n eine Bleiglasbrücke gepreßt, die das Spiegelbild des Körpers F darstellt, jedoch so niedrig und flach ist, daß sie nach Entfernung von S in dem Kanal Platz hat. Letzterer ist auf dem Photogramm (Fig. 6) links von dem Buchstaben F erkennbar. Ähnlich wie bei C und D werden je zwei Streifen Metallfolie oben und unten horizontal zwischen die Berührungsflächen m und n gelegt, die je einen schmalen Spalt frei lassen. Durch diese Spalte hindurch fällt ein genau symmetrisches Kern- und Halbschattenbild auf die Platte, das nur sehr schmale Halbschatten hat. Ebenso wie oben kann man durch Wiederholung mit neuen Metallfolienstücken, Vertauschung usw. die Genauigkeit der Justierung beliebig erhöhen. Das Kern- und Halbschattenbild auf der Platte ist wegen seiner Symmetrie und größeren Schärfe leichter ablesbar, die Ausführung erfordert jedoch Geschick und peinlichste Sauberkeit.

Das Verfahren ließe sich dadurch wesentlich erleichtern, daß die Hilfsbrücke zur Vermeidung der Metallfolien sehr flache eingeschliffene Nuten bekommt, die den feinen Spalt bilden. Sie würde dadurch aber teuer in der Ausführung und die Spaltkanäle wären nicht variabel. Wohl ist es möglich, diese Hilfsbrücke immer zur Nullstrahlaufnahme zu benützen. Das Einsetzen und Herausnehmen ist aber eine unbequeme Manipulation, zumal die Schneide S jedesmal herausgenommen werden muß. Die einmalige genaueste Lagebestimmung des Klotzes C und dessen Benutzung als Nullstrahlblende ist eine so außerordentliche Vereinfachung aller Messungen, daß sie weitaus den Vorzug verdient.

Es ist nun noch die Aufgabe zu lösen, das reflektierende Flächenelement des Kristalles genau in die Ebene mn zu bringen. Sie entspricht der Zentrierung der Kristallfläche in die Drehachse des Bragg-Spektrographen. Während sie dort am Spektrographen ausgeführt werden muß, kann sie hier an der von der Kamera abgenommenen Kristallbrücke F vorgenommen werden.

Für größere tadellos ebene Kristallspaltflächen ist weiter nichts nötig als den Kristallhalter aufzukitten, eine Spiegelglasplatte auf die Flächen m und n zu legen und den Kristall mittels der Schraubenverstellung V gegen die Spiegelglasplatte zu pressen, solange der Kitt noch plastisch ist. Da in der Mehrzahl der Fälle aber Spalttreppen auf der Oberfläche vorhanden sind, so muß man bei Präzisionsmessungen in folgender Weise verfahren. Man legt eine Spiegelglasplatte auf m und n, die eine so große Bohrung besitzt, daß der Kristall in ihr Platz hat und setzt auf diese Platte über die Bohrung ein mit Dreifuß versehenes Fernrohr mit Fadenkreuzbeleuchtung (am besten nach Martens). Das Fernrohr ist vorher genau vertikal zu der die Flächen m und n berührenden Fläche der Platte justiert worden, indem man die Platte soweit auf m und n zur Seite schob, daß m und n durch die Bohrung hindurch mit dem Fernrohr

1) Der Preis steigt exponentiell mit der Länge und den Genauigkeitsansprüchen.

anvisiert werden konnte. Der Kristall wird nunmehr mittels dreier Stellschrauben, die an seinem Halter angebracht sind, so lange nivelliert, bis die Fadenkreuzbilder zusammenfallen. Es ist leicht möglich, eine nur 1 qmm große gut ebene Spaltfläche mit dem Martensschen Prismenokular mit verstellbarer Glühlämpchenbeleuchtung auf diese Weise parallel m und n zu stellen. Nach Entfernung des Fernrohres wird jetzt eine zweite kleine Spiegelglasplatte auf die erste gelegt, die einen in die Bohrung hineinragenden Taststift trägt, der vorher so eingestellt wurde, daß seine Spitze (oder besser Schneide) genau in der Ebene der unteren Fläche der Platte liegt. Darauf wird der Kristallhalter mittels des Mikrometers V (Fig. 4) solange gegen diese Spitze verschoben, bis Berührung stattfindet. Diese Berührung kann außerordentlich exakt beobachtet werden, wenn man den Kristall und die Spitze oder Schneide leicht mit Öl bestreicht und die Berührungsstelle scharf beleuchtet. Die Einstellung der Tastspitze in die Glasplattenebene wird unter Zuhilfenahme der Fläche m oder n ähnlich wie oben bei der Fernrohrjustierung gleichfalls mittels Ölhaut und Beleuchtung ausgeführt. Statt eines mechanischen Tasters könnte auch ein Mikroskop mit stärkstem Trockenobjektiv in ähnlicher Weise benutzt werden.

Die Vorteile aller dieser Verfahren liegen darin, daß sie mit einfachen Hilfsmitteln ausführbar sind und daß kein optisches Instrument an der Kamera benutzt wird, so daß deren Raumbeanspruchung auf ein Minimum gebracht wird. Eine Teilung fällt völlig fort. Das Photogramm zeigt, wie der Apparat im Vakuum benutzt werden kann, indem er bis zu 45^0 gegen die von der Chromstahlröntgenröhre ausgehende Strahlung schwenkbar ist. Er läuft anf Rollen und kann ohne Lösung von Schrauben leicht herausgenommen werden, um ihn gegen einen Bragg-Spektrographen auszuwechseln.

Die Prüfung der Rechtwinkligkeit der Anschlagfläche EO der Platte P (Fig. 4) wird bei der Fabrikation ausgeführt[1]). Die Messung des Abstandes der Schneideplatte ist mit der Teilmaschine oder dem Kathetometer leicht ausführbar, da die Schneide nach Abnahme von F frei liegt und die Gelatineschicht einer gegen EO gedrückten Platte leicht anvisiert werden kann. Beide letztgenannten Konstantenmessungen sind mit derselben Sicherheit ausführbar, wenn EO nicht senkrecht zu MO, sondern etwa unter 60^0 geneigt sind, um bei großen Reflexionswinkeln keine zu schiefe Inzidenz der Strahlen in die Gelatineemulsion zu bekommen.

1) Herstellende Firma: Seemann-Laboratorium, Freiburg i. Br.

Im Gegensatz zum Bragg-Spektrographen können leicht mehrere Anschlagflächen für die photographische Platte bis dicht an S herangebracht werden, ohne daß dadurch ein schädlicher Abstand zwischen Strahlenquelle und Kristall entsteht. Das Modell der Fig. 6 besitzt drei Stufen für die Platte in 30 cm, 15 cm und 4 cm Abstand von der Schneide, deren Mikrometer mit S bezeichnet ist. Da der Abstand Brennfleck — Schneide 7 cm beträgt, verhalten sich

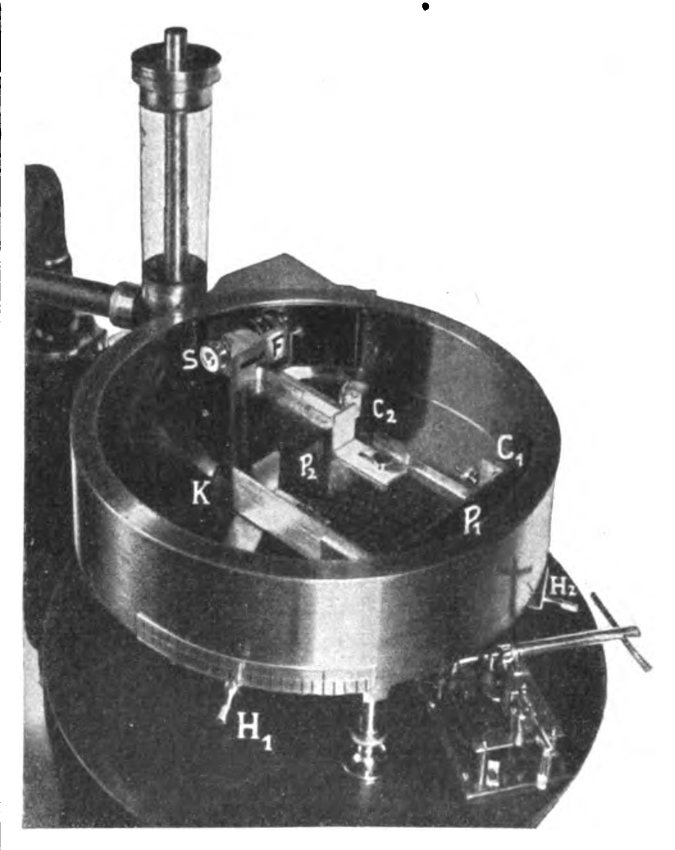


Fig. 6.

die Expositionszeiten bei diesen Abständen wie 11 : 3 : 1. Durch orientierende Aufnahmen in kürzestem Abstand kann demnach außerordentlich viel Zeit erspart werden, da die Fehlaufnahmen durch Unterexposition erfahrungsgemäß den größten Teil der aufgewandten Zeit auszumachen pflegen.

Eine grundsätzliche Fehlerquelle hat die Schneidemethode mit den Bragg-Methoden gemeinsam, die oben beschriebene einseitige Linienverbreiterung durch Tiefenreflexion im Kristall. Kristalle, die für die zu untersuchende Strahlung zu durchlässig sind, dürfen für Präzisionsmessungen mit der Schneidenmethode nicht benutzt werden. Für Mo K-Linien ist Steinsalz z. B. viel zu leicht. Auch Kalkspat ist hier für Präzisionsmessungen,

besonders in höheren Ordnungen, noch nicht schwer genug. Gips könnte vielleicht ausreichen, besonders da er die *Mo-K*-Linien unter sehr kleinem Glanzwinkel reflektiert. Für die *K*-Serie der Schwermetalle genügend undurchlässige Kristalle zu finden ist schwer. Außerdem reflektiert jeder Kristall um so stärker, je durchlässiger er ist. Schwere Salze sind daher äußerst ungünstig. Für derartige Messungen kommen nur diejenigen Spektralmethoden in Frage, bei denen der Kristall zwischen Spalt und Strahlenquelle sitzt.

Die von Da Andrade und Rutherford (14) bei γ-Strahlen benutzte Anordnung (Transmissionsmethode) einer festen Kristallplatte kommt für Röntgenstrahlen nicht in Frage, wie Verf. gezeigt hat (2), da ein an die Stelle des sehr kleinen schmalen Radiumpräparates gebrachter Brennfleck sich in das Spektrum hinein projizieren würde. Außerdem werden weiche Strahlen von der zu durchdringenden Kristallplatte nicht durchgelassen.

Die Lochkameramethode.

Die beste und für alle Strahlen geeignete Lösung stellt die vom Verf. angegebene Lochkameramethode (4) dar, die in Fig. 7 skizziert ist. Die Kristallbrücke F ist hier so weit nach M zu an der Anschlagfläche MO verschoben, daß die Brückenkante bei n gegenüber S steht und mit S zusammen den Spalt bildet. Wegen der Wirkungsweise sei auf (2) und (4) verwiesen. Die genaue Gegenüberstellung von n und S wird durch den Anschlagklotz B gesichert. Sie kann außerdem kontrolliert werden durch eine einfache optische Zentriervorrichtung, die l. c. (13) beschrieben wurde. Es ist ein an Stelle von S und W (Fig. 4) eingeführtes Röhrchen mit einem Glasfenster bei S, in das genau zentrisch ein sehr kleiner Kreis eingeritzt ist, den die Kante n (Fig. 7) halbieren muß.

Die obigen Nullpunktsbestimmungen lassen sich auch hier anwenden, da die Kamera samt Kristallbrücke dieselbe ist. Jedoch wird die schiefe Justierung des Kristalles in der Brücke F hier durch Umkehrung von F nur dann eliminiert, wenn der Kristall vollkommen regelmäßig gewachsen ist, da in der Stellung von F, wie sie Fig. 7 zeigt, vorwiegend die Kristallecke bei n reflektiert und in der umgekehrten Stellung von F vorwiegend die Ecke bei m. Es ist indessen möglich, für jeden einzelnen Reflexionswinkel oder ein kleines Intervall eine Stellung von K innerhalb F zu finden, in der der durch den Spalt hindurch reflektierte Strahl von der Mitte der Kristalloberfläche ausgeht, so daß bei Umkehrung von F wiederum dieses mittlere Flächenstück reflektiert. Der Kristall von der Länge l wird zu diesem Zwecke mittels der Schraube V der Fig. 4 parallel sich selbst so weit nach rechts verschoben, daß seine Oberfläche um die Strecke a von MO entfernt ist.

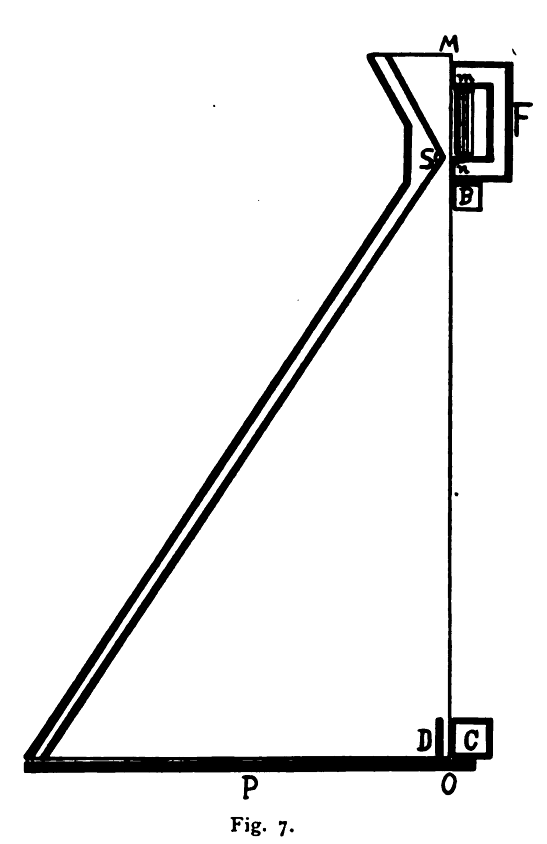


Fig. 7.

Die Wellenlänge des Glanzwinkels φ wird von der Mitte von K reflektiert, wenn

$$a = \frac{l}{2} \cdot \operatorname{tg} \varphi.$$

Die Fig. 8 zeigt die Verhältnisse rein schematisch unter Berücksichtigung der Tiefenreflexion für zwei Reflexionswinkel φ_1 und φ_2. Der Kristall ist einmal in der Stellung K_1 für den kleineren Reflexionswinkel φ_1 so eingestellt, daß ein von der Strahlenquelle A kommendes paralleles Strahlenbündel an der Kante der Kristallbrücke vorbei die mittlere Zone des Kristalles trifft, so daß der reflektierte und durch S hindurchgehende Strahl aus dieser mittleren Zone stammt. In der Stellung K_2 findet dieselbe Reflexion für den größeren Reflexionswinkel φ_2 statt. Beide Stellungen des Kristalles entsprechen jedoch nicht genau der obigen Gleichung. Der Abstand A ist etwas kleiner gewählt. Wenn die Stellung K_1 und K_2 genau der Gleichung entsprächen, würden nur die beiden von A ausgehenden Strahlen an K_1 und K_2 unter den Winkeln φ_1 bzw. φ_2 reflektiert werden können,

die unmittelbar an der Kante der Kristallbrücke vorbei auf den Kristall treffen. Unter dieser Bedingung würde die Reflexion unter den beiden Winkeln zwar noch soeben geometrisch möglich sein, aber sehr lichtschwach erfolgen, weil statt der lichtstarken Tiefenreflexion eine künstlich herbeigeführte Oberflächenreflexion stattfände.

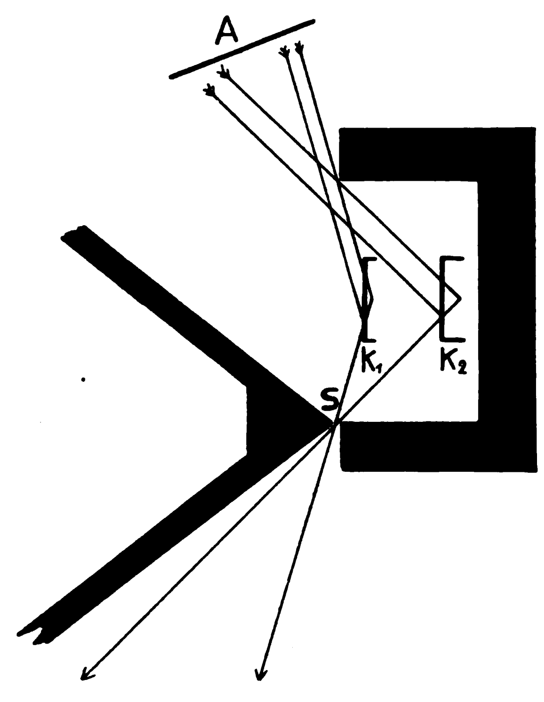


Fig. 8.

Bei Reflexion aus tieferen Schichten wird die Lage und Schärfe der Spektrallinien nicht beeinflußt, wenn die reflektierende Spaltfläche stufenförmig ist oder schief angeschliffen.

Für den durch S hindurch gelangenden Strahl ist es belanglos, ob er aus einer glatten Oberfläche des Kristalles austritt oder aus Furchen und Absätzen, wofern nur die Kristallstruktur genau erhalten geblieben ist. Bei weichen Strahlen, die nur in eine sehr dünne Oberflächenschicht eindringen, könnten jedoch neben den Stufen Schatten entstehen, von denen aus dann keine Reflexion möglich ist, so daß z. B. scharfe Absorptionslinien im kontinuierlichen Spektrum vorgetäuscht werden. Dieser Fall kann aber nur eintreten, wenn die Stufen parallel oder annähernd parallel dem Spalt laufen. Immerhin ist darauf zu achten.

Die Präzisionsmessung von zwei oder mehr Linien, die weit auseinander liegen, muß bei Benutzung des beschriebenen Verfahrens der Reflexion an der Kristallmitte entweder so ausgeführt werden, daß der Kristall mit einer sehr genau gearbeiteten Parallelverstellbarkeit für jede Linie oder Liniengruppe während der Aufnahme eingestellt wird, oder so, daß für jede Linie eine besondere Doppelaufnahme mit Umkehrung von F gemacht wird, während der Ort der anderen Linien auf der Platte abgedeckt ist. Im letzteren Falle braucht die Kristallführung nicht genau zu sein, aber gut feststellbar.

Das Verfahren der Parallelverschiebung des Kristalles für verschiedene Reflexionswinkel wurde vom Verf. (l. c. 2)) ausführlich beschrieben. Es dient außerdem seit 6 Jahren in der Fabrikation von Röntgenspektrographen zur Prüfung der Kristallgüte, indem durch sukzessive Parallelverschiebung eines größeren Kristalles aus der Stellung der Fig. 7 nach rechts eine gegebene Spektrallinie nacheinander von der ganzen Oberfläche reflektiert wird. Wenn die Linie an derselben Stelle der Platte genau stehen bleibt, ist der Kristall vollkommen regelmäßig gewachsen. Hierbei muß der Brückenfuß m (Fig. 7) mit dem Kristall zusammen nach rechts bewegt werden. Andernfalls würde m wie aus Fig. 8 ersichtlich, alle einfallenden Strahlen abblenden, die von der m zugekehrten Hälfte der Kristalloberfläche reflektiert werden sollen. Die starre Brücke F ist demnach hierfür nicht brauchbar.

Besitzt man einen auf diese Weise geprüften und bewährten Kristall, so kann man ihn ohne Parallelverschiebung in der Anordnung der Fig. 7 zu Präzisionsmessungen mit Umkehrung von F benutzen. Hat man außerdem durch Umkehrungsaufnahmen die Abweichung der Parallelität der Strukturfläche von der Ebene mn und endlich noch die Abweichung der Anschlagfläche des Klotzes C von der Anschlagebene mn ein für allemal gemessen, so kann die Brücke samt dem dauernd in ihr befestigten Kristall abgenommen und zum Gebrauch ohne irgendwelche Justierung wieder abgebracht werden. Einzig und allein die Sauberkeit der Anschlagflächen mn und B sowie die der photographischen Platten an ihren Anschlagflächen gewährleisten die Präzision und Reproduzierbarkeit der Messung. Ein derartiger Spektrograph ist bei höchster erreichbarer Einfachheit, Festigkeit und Vielseitigkeit der Verwendung ein Meßinstrument für das ganze Röntgenspektrum, dem keiner der obigen grundsätzlichen Mängel mehr anhaftet, insbesondere nicht die Linienverbreiterung durch Tiefenreflexion. Durch einfache Verschiebung von F samt B an MO entlang (Fig. 4 u. 7) kann Lochkamera oder Schneidenmethode zur Anwendung gebracht werden.

Die Fenstermethode.

Noch eine dritte Methode kann an der Kamera der Fig. 4 u. 7 mit Hilfe einer Kristallbrücke



benutzt werden, die von W. Friedrich und dem Verf. angegebene Fenstermethode (15). Auch mit ihr läßt sich die Eliminierung der Kristalljustierung in der Brücke F durch Doppelaufnahme bei Umkehrung von F durchführen, ja sogar das ungleichmäßige Wachstum der zu verwendenden Kristallplatte, wofern es gering ist und kontinuierliche Übergänge aufweist, kann ausgeglichen werden. Die Fenstermethode an sich ist indessen nur für Kristalle geeignet, die sich in so dünnen Platten herstellen lassen, daß die zu untersuchenden Strahlen nur wenig absorbiert werden. Für Wellenlängen größer als 2 Å ist sie selbst mit organischen Kristallen praktisch nicht mehr verwendbar. Ihr Hauptanwendungsgebiet sind die K-Strahlungen der Schwermetalle. An Lichtstärke steht sie der Lochkameramethode erheblich nach, da für jede Wellenlänge eine maximal reflektierende Kristalldicke existiert, die mit abnehmender Wellenlänge stark zunimmt.

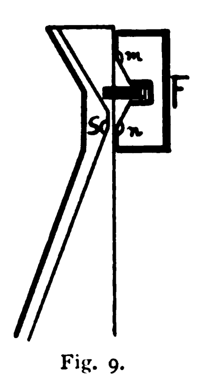


Fig. 9.

Fig. 9 zeigt, wie das Umkehrverfahren auch bei der Fenstermethode Anwendung finden kann. Die Kristallplatte ist hier einfach in der Mitte zwischen m und n anzubringen. Dann bilden die reflektierenden Atomschichten ganz von selbst die künstlich verschobenen schmalen Oberflächenschichten der Fig. 8 bei der Lochkameramethode. Die Doppelaufnahmen mit Umkehrung von F (Fig. 9), zeigen die fehlerhafte Justierung jeder einzelnen Atomschicht, die eine Spektrallinie reflektiert, durch den Grad der Versetzung der Linie. Die Mittelwerte der versetzten Linien haben aber dennoch den richtigen Abstand voneinander. Die Anwendung der Doppelaufnahmen mit Kristall-Umkehr eliminiert also hier auch solche Wachstumsfehler des Kristalls (innerhalb gewisser Grenzen), die die fokussierende Bragg-Methode in ihren spiegelbildlich liegenden Doppelaufnahmen doppelt stark hervortreten läßt (vgl. Fig. 2).

Von der Oberflächenbeschaffenheit der Kristallplatte vollends ist die Fenstermethode weitgehend unabhängig, sofern nur die Struktur nicht zerstört ist. Selbst durch Schliff gleichförmig zerriebene Oberflächenschichten beeinträchtigen die Genauigkeit nicht, wenn sie dünn sind gegenüber der wirksamen reflektierenden Kristalldicke. Schattenwirkung von Kristalltreppen kann sich nur schwach geltend machen, da der Kristall ja gut durchlässig für die reflektierte Strahlung sein muß.

Bei der fast gleichzeitig mit der Fenstermethode publizierten Anordnung von Siegbahn und Jönsson (16) wird gleichfalls nach dem Vorbild von Da Andrade und Rutherford eine Kristallplatte vor dem Hauptspalt verwendet, jedoch in genauer Übereinstimmung mit der für Laue-Friedrich-Diagramm angegebenen Anordnung der Fig. 5 der Arbeit des Verfassers (l. c. 4)) unmittelbar am Spalt anliegend und ebenso wie dort unter Benutzung eines zweiten groben Spaltes zwischen Röhre und Kristall, der im Gegensatz zur Fenstermethode feststeht und nicht an der drehbaren Kamera sitzt (17). Der Unterschied ist nicht grundsätzlich, kann aber doch für gewisse Zwecke Bedeutung gewinnen.

Die Ähnlichkeit der Fenstermethode, so wie sie an obiger Universalkamera für Schneiden-, Lochkamera- und Fenstermethode zur Ausführung kommt, mit dem Siegbahn-Jönssonschen Spektrographen, ist jedoch nicht größer als die Ähnlichkeit aller Röntgenspektrographen untereinander. Die Darstellung und Kennzeichnungen der verschiedenen Spektralmethoden in der Literatur sind in der Mehrzahl unrichtig und treffen nicht das Wesentliche.

Zusammenfassung.

Ein kritischer Vergleich der Optik des Braggschen fokussierenden Spektrographen mit der Schneiden-, Lochkamera- und Fenstermethode des Verf. und W. Friedrichs zeigt die Überlegenheit der letzteren drei Methoden bei Benutzung einer neuen Kamera, die alle drei Methoden durch einfache Auswechslung oder Verschiebung eines prismatischen brückenförmigen Kristallhalters anzuwenden gestattet.

Diese Kristallbrücken ermöglichen außerdem die von A. P. Weber (11) für die Schneidenmethode vorgeschlagene, aber für Präzisionsmessungen nicht durchgebildete und nicht benutzte absolute Nullpunktsbestimmung durch 180°-Schwenkung des Kristallhalters um eine horizontale senkrecht zur reflektierenden Kristallfläche liegenden Achse sowohl für die Schneidenmethode als auch für die Lochkamera- und Fenstermethode. Sie werden zu diesem Zwecke mit ihren Füßen gegen eine an der ganzen Kamera entlang laufende vertikale ebene Schlifffläche gegenüber der Schneide gedrückt und

leiten den Nullstrahl längs dieser Fläche auf die Platte. Ihre 180°-Schwenkung erfolgt durch einfache Richtungsumkehr bzw. Vertauschung der Brückenfüße, deren Lage an der Schlifffläche durch weitere Anschlagklötze gesichert ist.

Die Leitung des Nullstrahls nach dem zu fixierenden Nullpunkt des Spektrums kann in besonders einfacher und sicherer Weise auch durch plan geschliffene Blenden erfolgen, die unmittelbar vor der Platte gegen die obige Schlifffläche gedrückt werden.

Für die photographischen Platten sind gleichfalls vertikale plan geschliffene Anschlagflächen vorgesehen, die in verschiedenen Abständen vom Kristall und in beliebigen Neigungen gegen den Längsschliff angebracht werden können. Die Kamerakonstanten sind auf diese Weise in aller wünschenswerten Verschiedenheit ein für allemal festgelegt und werden durch einfachen Anschlag auf das genaueste gewährleistet. Alle optischen Hilfsmittel zu ihrer jedesmaligen Bestimmung im Gebrauche fallen daher fort. Selbst die Justierung der Kristalle in der Brücke, die als dauernde Fassung dienen kann, ist bei guten stufenfreien Spaltflächen ohne Fadenkreuzfernrohr hinreichend genau ausführbar und findet in jedem Falle außerhalb der Kamera statt.

Der grundsätzliche Fortfall einer Kreisteilung für absolute Wellenlängenpräzisionsmessungen in Verbindung mit dem Ersatz aller optischen und präzisionsmechanischen Schwenkvorrichtungen durch plan geschliffene Anschlagflächen macht die beschriebene Kamera besonders geeignet zum Einbau in ein einfaches Vakuumgefäß.

Literaturübersicht.

1) H. Seemann, Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen. I. Ann. d. Physik **51**, 391 bis 413, 1916 und II. **53**, 461—491, 1917.
2) H. Seemann, Die Ökonomie der röntgenspektroskopischen Methoden. Diese Zeitschr. **20**, 51—55, 1919.
3) Bouwers, Dissert. Utrecht 1924.
4) H. Seemann, Die Vermeidung der Verbreiterung von Röntgenspektrallinien infolge der Tiefe der wirksamen Schicht. Diese Zeitschr. **18**, 242—249, 1917.
5) A. P. Weber, Seemanns Schneidenmethode zur Messung von Röntgennormalen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **23**, 149—183, 1925.
6) H. Seemann, Röntgenspektroskop. Methoden ohne Spalt. Ann. d. Physik **49**, 470—480, 1916.
7) H. Mark u. L. Szilard, Zeitschr. f. Physik **33**, 688 bis 691, 1925.
8) H. Kulenkampff, Diese Zeitschr. **26**, 657—658, 1925.
9) A. P. Weber, Zeitschr. f. Physik **33**, 767—776, 1925.
10) W. Vogel, Anordnung, den Seemannschen Schneidenspektrographen zu Präzisionswellenlängenmessungen zu benutzen. Zeitschr. f. Physik **4**, 257 bis 261, 1921 u. Dissertation Bonn.
11) A. P. Weber, Neuerung am Seemannschen Schneidenspektrographen zwecks Präzisionsmessungen. Zeitschr. f. Physik **4**, 360—362, 1921 u. Dissertation Bonn.
12) K. Lang, Messung von Röntgennormalen. Ann. d. Physik **75**, 489—512. 1924 u. Dissertation Bonn.
13) H. Seemann, Zeitschr. f. techn. Physik **3**, 58, 1922. Elektrot. Zeitschr. 1922, Heft 7, ferner die Beschreibung in dieser Zeitschr. **22**, 580—581, 1921.
14) E. Rutherford u. Da Andrade, Phil. Mag. **28**, 263, 1914.
15) W. Friedrich u. H. Seemann, Diese Zeitschr. **20**, 55—58, 1919.
16) M. Siegbahn u. E. Jönsson, Diese Zeitschr. **20**, 251—256. 1919.
17) M. Siegbahn selbst schreibt hierüber: Prinzipiell schließt sich dieser Spektrograph dem von H. Seemann angegebenen nahe an.

(Eingegangen 28. November 1925.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Vorgänge an der Kathode der Bogenentladung.

Von R. Seeliger.

Inhaltsübersicht.

Anschließend an einen Vortrag, den ich im Elektrotechnischen Verein gehalten habe, gebe ich im folgenden eine Darstellung unserer derzeitigen Kenntnisse von den Vorgängen an der Kathode der Bogenentladung. Ein Eingehen auf Einzelheiten, die in den Monographien (1) über die Bogenentladung gesammelt und dort bequem zugänglich sind, habe ich zugunsten der Herausarbeitung der prinzipiellen Gedankengänge absichtlich zurückgestellt. Da für solche allgemeineren Betrachtungen die Metallbogen geeigneter sind als der Kohlebogen — sie bieten namentlich in inaktiven, mit der Elektrodensubstanz nicht reagierenden Gasen sehr viel übersichtlichere und von unwesentlichen Nebenprozessen unbeschwertere Verhältnisse — habe ich mich ferner zum großen Teil auf die Diskussion der Metallbogen beschränkt und nur gelegentlich auch den Kohlebogen mit in den Kreis der Betrachtung gezogen. Meine Ausführungen sollen, wenngleich sie wie ich hoffe manches Neue enthalten, doch zugleich eine nach bestimmten Gesichtspunkten geordnete Übersicht über bereits bekanntes Material geben

und mögen deshalb als zusammenfassender Bericht gelten können.

I. Die verschiedenen Formen und die Definition der Bogenentladung.

Der exakten Definition der verschiedenen Entladungsformen durch eindeutige Kennzeichen kommt eine sehr viel tiefere Bedeutung zu als nur die einer systematischen Nomenklatur. Denn erst wenn es gelungen ist, die physikalisch wirklich wesentlichen Merkmale einer Entladungsform zu fassen, ist die Möglichkeit zu ihrem Verständnis und sind die Ansatzpunkte zum Ausbau einer Theorie gegeben, erst dann kann man Wesentliches von Unwesentlichem trennen. Es sei hier zum Beispiel nur erinnert an die Abgrenzung der beiden Klassen selbständiger Entladungen gegeneinander, die man als Glimmentladung und als Korona bezeichnet. An sich ist es natürlich ziemlich gleichgültig, in welche von beiden Klassen eine unter bestimmten speziellen Versuchsbedingungen beobachtete Entladungsform einzureihen ist, es ist aber für das theoretische Verständnis von grundlegender Bedeutung zu wissen, daß es überhaupt zwei solche typische Klassen gibt und daß in der einen Raumladungsfelder, in der anderen Oberflächenladungsfelder der Elektroden für die elektrischen Vorgänge im Entladungsraum die Hauptrolle spielen. Für die Form der selbständigen Entladung, die man gewöhnlich als Bogenentladung oder — wohl in Erinnerung an ihre wichtigste praktische Verwendung — als Lichtbogen bezeichnet, scheint es nun zunächst nicht schwer zu sein, eine Definition in dem hier gemeinten Sinn anzugeben. Daß die Dinge jedoch tatsächlich nicht so ganz einfach liegen, erkennt man sofort bei dem Versuch, eine solche Definition dann als Ausgangspunkt von weiterreichenden theoretischen Überlegungen zu benutzen und könnte dies unschwer durch Beispiele aus der ausgedehnten Literatur über diesen Gegenstand belegen. So könnte man etwa die große Stromstärke, die kleine Brennspannnng, die Erfüllung des Entladungsraumes mit dem Dampf der Elektroden, die hohe Temperatur der Elektroden oder die Form der Charakteristik als wesentliche Merkmale betrachten, man wird aber mit keinem dieser Kennzeichen das allein Wesentliche treffen. Auf die ersteren Kriterien werden wir später noch ausführlicher eingehen. Es seien jedoch gleich hier ein paar Worte gesagt über die Form der Charakteristik, da man geneigt sein könnte, etwa eine fallende Charakteristik wenn auch nicht als das ausschlaggebende, so doch als ein typisches Kennzeichen der Bogenentladungen anzusehen. Allgemein trifft dies jedenfalls nicht zu und man kann in speziellen Fällen auch schon theoretisch voraussehen, wie die Dinge liegen. (So z. B. ist die Charakteristik immer dann sogar eine steigende, wenn mit einer Steigerung der Stromstärke eine genügend große Erhöhung der Dampfdichte und deshalb eine überwiegende Zunahme des Gradienten in der Bogensäule verbunden ist.) In Fig. 1 sind vier

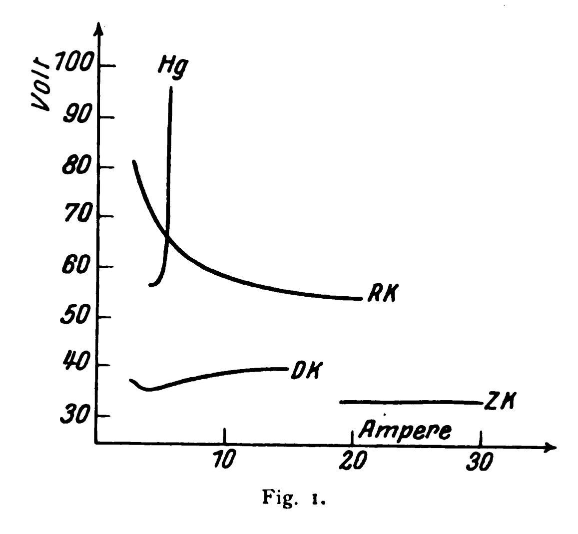


Fig. 1.

ausgewählte Beispiele zusammengestellt, welche die Mannigfaltigkeit der möglichen Bogencharakteristiken am besten zeigen dürften. Es bezieht sich RK auf einen Reinkohlebogen von 7 mm Länge (stark fallend), ZK auf einen zischenden Kohlebogen von 3 mm Länge (horizontal konstant), DR auf einen Dochtkohlebogen von 0,5 mm Länge (schwach steigend) und Hg auf den Vakuumbogen einer ungekühlten Hochdrucklampe (stark steigend). Wir wollen deshalb zunächst an Hand von Beispielen, die man heute unzweifelhaft zu den Bogenentladungen rechnet, systematisch nachsehen, welche Kennzeichen wirklich notwendig und allen gemeinsam sind. Zugleich werden wir dabei die wichtigsten Sondertypen der Bogenentladungen kennen lernen.

Es liegt nahe, die Bogenentladung dadurch zu kennzeichnen, daß autogen, d. h. durch die Entladung selbst, die Elektroden verdampft werden und daß die Entladung in dem so erzeugten Elektrodendampf vor sich geht. Als wesentlich wäre dabei anzusehen die Selbsttätigkeit der Verdampfung im Gegensatz z. B. zu fremdgeheizten, mit Metalldampf erfüllten Entladungsröhren. und eine Bedingung zur Erfüllung dieser Forderung wäre etwa genügend große Stromdichte. Als Beispiele von Bogenentladungen, welche diese Bedingung erfüllen, sind neben den gewöhnlichen freibrennenden Metallbogen

zu nennen die Vakuumbogen in den Dämpfen leichtflüchtiger Metalle oder Amalgame, in denen die Entladung sogar ausschließlich und in reinster Form im Elektrodendampf verläuft. Daß diese Definition nicht das Wesentliche trifft, erkennt man sofort aus den Bogenentladungen von großer Länge, in denen — obwohl zwar an beiden Elektroden Verdampfung stattfindet — nur die Umgebung der Elektroden merkliche Mengen des Elektrodendampfes enthält, der größte Teil des Entladungsraumes aber frei von Metalldampf und erfüllt von einem Fremdgas ist. Stabil und ruhig brennende Bogen solcher Art hat wohl zuerst Schönherr (2) hergestellt. Sie haben dann praktische Anwendung in großem Maßstab in der Stickstoffindustrie gefunden (3) und wurden von physikalischer Seite eingehend untersucht von Grotrian (4). Der experimentelle Kunstgriff zur Erzeugung dieser langen Bogen ist der, die Entladung in einem zylindrischen vertikal stehenden Rohr mit einem achsialen durch ein Gebläse unterhaltenen Gaswirbel brennen zu lassen. Die Eigenschaften dieser Bogen, so insbesondere die Charakteristik, sind fast unabhängig von dem benutzten Elektrodenmaterial und wesentlich bestimmt durch die Art des Füllgases, neben optischen Anzeichen ein Beweis dafür, daß tatsächlich der größte Teil der Entladungsbahn praktisch frei von Elektrodendampf ist. Zum Beleg möge eine Auswahl aus den von Grotrian formelmäßig dargestellten Charakteristiken dienen, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt ist:

Kupfer in Luft	$Vi = 32{,}6\,l + 62\,i + 11{,}4\,li$
Kohle in Luft	$Vi = 35{,}5\,l + 60\,i + 12{,}8\,li$
Eisen in Luft	$Vi = 33{,}3\,l + 80\,i + 12{,}0\,li$
Eisen in Wasserstoff	$Vi = 180 + 222\,l + 290\,li$
Eisen in Wasserdampf	$Vi = 185\,l + 200\,i + 10\,li$

Ein kleiner Schritt weiter führt uns zu Bogenformen, bei denen nur eine der Elektroden bis zur Verdampfung erhitzt ist und ihre Umgebung mit Dampf erfüllt, während die andere auf beliebig niedriger Temperatur bleibt. Von prinzipieller Bedeutung ist dabei aber, daß es nicht gleichgültig ist, welche der beiden Elektroden verdampft und welche kalt bleiben kann, sondern daß die heiße Elektrode stets die Kathode sein muß. Ein bekanntes Beispiel bildet die neuerdings viel zu Reklamebeleuchtung benutzte Neonbogenlampe. Das lange zylindrische Entladungsrohr ist gefüllt mit Neon, die Anode besteht aus einem schwer schmelzbaren Metall (Wolfram, Nickel oder dgl.), die Kathode aus einer leichtflüchtigen Legierung oder aus einem Amalgam der Alkalimetalle, aus der der Bogenansatz hervorbricht. Durch Prallflächen vor der Kathode kann man nach Skaupy (5) den Kathodendampf fast vollständig von der übrigen Entladungsbahn fernhalten und bekommt dann in dieser bis zu spektroskopischer Reinheit nur die Lichtemission des Füllgases. Daß Übergangsformen zu den oben erwähnten metalldampferfüllten Vakuumlampen in beliebiger Abstufung herstellbar sind, bedarf kaum der Erwähnung. Andere Beispiele bieten gewisse zwischen gleichartigen Metallelektroden auftretende Bogenentladungen, die Hagenbach und Veillon (6) zuerst untersucht haben. Wir wollen auf diese etwas näher eingehen, da sie den Formenreichtum der als Bogen anzusprechenden Entladungen gut illustrieren. Neben den bereits besprochenen normalen Bogen mit beiderseits verdampfenden Elektroden, die Hagenbach als Form 3 bezeichnet, erhält man bei tieferen Drucken noch eine andere Form, die als Glimmbogen bezeichnet wird und charakterisiert ist durch die heiße verdampfende Kathode und die kalte Anode mit gewöhnlichem Glimmentladungsansatz. Auf der Kathode sitzt ein in der Farbe des Metallspektrums leuchtendes (bei *Cu* z. B. grünes) Metalldampfbündel, auf der Anode eine in der Farbe des Füllgasspektrums leuchtende (in Luft stark rote) Lichthaut. Neben dieser Form (Form 1) entsteht eine andere Sonderform (Form 2) des Glimmbogens, wenn sich die anodische Lichthaut zu einer kleinen Ansatzstelle (von hoher Temperatur) zusammenzieht. Wie die Fig. 2 (nach Hagenbach) zeigt,

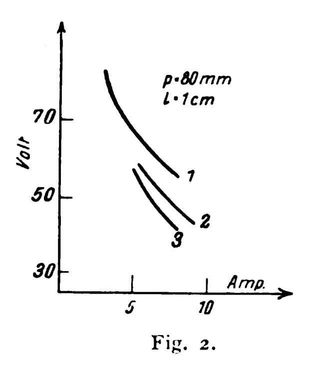


Fig. 2.

unterscheiden sich die drei Formen auch durch die Lage der Charakteristiken, die in der Reihenfolge 3 — 2 — 1 zu größeren Spannungswerten rücken. Sehr hübsch hat Cady (6) den Übergang zwischen den Formen 1 (bzw. 2) und 3 gezeigt, die er zweites und erstes Stadium nennt. Mit Steigerung der Stromstärke konzentriert sich die Entladung auf der Anode in einem oder in einigen diskreten Flecken, die Verdampfung setzt auch auf diesen ein und die Spannung fällt plötzlich ab (Fig. 3). Nur

nebenbei erwähnt sei die Existenz dreier weiterer, den eben besprochenen zugeordneten Formen 1a, 2a und 3a, die sich durch die Ausbildung einer Aureole auszeichnen und auftreten können, wenn das Füllgas Sauerstoff enthält. Die vollständige Reihe für das Beispiel des Kupferbogens umfaßt dann also sechs Formen, die von Hagenbach in einem übersichtlichen Schema zusammengestellt sind. Auf den von

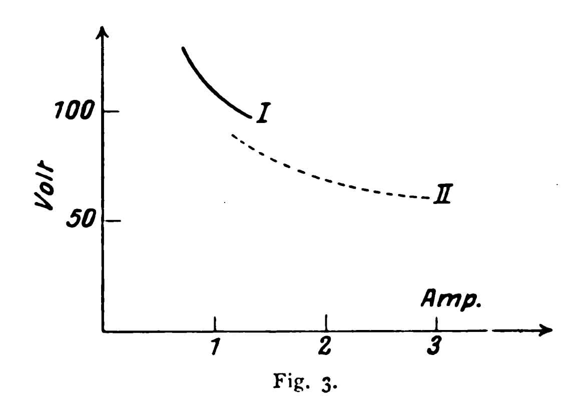


Fig. 3.

Hagenbach und seinen Mitarbeitern wohl vollständig geklärten Sachverhalt (drei verschiedene Anoden- und zwei verschiedene Kathodenfälle in sechs Kombinationen) brauchen wir hier nicht näher einzugehen.

Auf Grund der bisher betrachteten Beispiele könnte man nun also daran denken, eine Definition der Bogenentladung durch die Bedingung zu formulieren, daß mindestens die Kathode verdampfen und die Entladung in ihrer Umgebung im Elektrodendampf verlaufen muß; denn die Bedingung hoher Temperatur und Verdampfung der Anode haben wir nun bereits als unwesentlich ausgeschieden. Daß aber diese Definition auch noch nicht das allein Wesentliche trifft, erkennen wir, wenn wir noch einen letzten Schritt weiter gehen. Man kann nämlich zwischen Elektroden aus schwer schmelzbaren Metallen z. B. aus Wolfram in einem inaktiven Gas eine Entladung erzeugen, die durchaus den Charakter einer Bogenentladung hat, ohne daß überhaupt merkliche Verdampfung einer der Elektroden erfolgt und im Entladungsraum ein Partialdruck des Metalldampfes herrscht, der irgendwie von Einfluß sein könnte. Derartige Entladungen erhält man z. B. zwischen zwei kleinen Wolframkügelchen in Stickstoff oder Edelgasen von etwa 100 mm Druck, wobei die Kügelchen von der Entladung selbst auf hohe Temperatur erhitzt werden. Aus der bekannten Dampfdruckkurve des Wolframs und den pyrometrisch bestimmbaren Elektrodentemperaturen rechnet man sich leicht aus, daß der Dampfdruck des Wolframdampfes nur einen verschwindenden Bruchteil des Füllgasdruckes ausmacht, nämlich nur den 10^{-6} bis 10^{-7}ten Teil je nach den spezielleren Versuchsbedingungen. Neuerdings haben derartige Entladungen als Wolfram-Punktlampen praktische Ausgestaltung und Anwendung gefunden. Benutzt man eine kleine und eine große Elektrode und bewirkt hierdurch, daß nur die eine sich erhitzt, so erkennt man sofort, daß wesentlich und notwendig nur die Heizung der Kathode ist, daß den Temperaturverhältnissen der Anode aber keine prinzipielle Bedeutung zukommt.

Damit sind wir in der Erkenntnis des Wesentlichen ein gutes Stück weitergekommen. Weder die Verdampfung der Elektroden noch die Gegenwart von Elektrodendampf im Entladungsraum konnte als eine notwendige Bedingung für die Bogenentladung gelten, wenn auch beide als gelegentliche Begleiterscheinungen auftreten. Auch hohe Temperatur der Anode hat sich nicht als notwendig erwiesen, so daß also zunächst nur die Forderung genügend hoher Temperatur der Kathode übrig bleibt. Ungeklärt und unbefriedigend ist aber noch, was wir unter „genügend hoher" Temperatur zu verstehen haben und worauf ihre Wirkung letzten Endes beruht. Darüber kann nur eine tiefergehende Analyse der Vorgänge an der Kathode einer selbständigen Entladung Aufschluß geben, der wir uns nun zuwenden wollen. Zugleich wird sich daraus erst die Möglichkeit ergeben, den Begriff der Bogenentladung überhaupt schärfer zu fassen als dies bisher geschehen ist.

Man kann allerdings die hier interessierenden Fragen noch von einem ganz anderen Gesichtspunkt aus ansehen und zu beantworten versuchen. Während nämlich bisher von einigen Ausnahmen abgesehen (nicht nur bei der Erforschung der Bogenentladungen, sondern in der ganzen Gasentladungsphysik) als das Objekt der Untersuchung eine fertig ausgebildete Entladungsform diente, kann man auch die Entstehungsbedingungen und die Entstehungsgeschichte einer Entladungsform zum Gegenstand der Untersuchung machen; man kommt dann zu Betrachtungen, die man etwa „morphologisch" nennen könnte. Herr Schmekel und ich sind seit längerer Zeit mit dem Ausbau einer solchen Morphologie beschäftigt und werden demnächst zeigen, daß man hier in vielen Beziehungen zu tieferen Einsichten gelangen kann als nur durch die Untersuchung fertiger Entladungsformen; ein einfaches Beispiel ist S. 28 (Fig. 5) vorweg genommen. Bedingung ist bei derartigen Untersuchungen lediglich, daß man durch genügend hohe äußere E.M.K. und durch genügend großen Serienwiderstand alle Zwischenformen einer Entwicklungsreihe stabilisiert.



II. Qualitative Theorie des Kathodenfalls.

Bei jener Analyse scheint es mir geraten zu sein, nicht mit der Strenge und unter Heranziehung aller der Einzelheiten vorzugehen, wie dies nach dem heutigen Stand der theoretischen Kenntnis vielleicht möglich wäre, sondern direkt von einigen Erfahrungstatsachen auszugehen und einfache anschauliche Bilder zu benutzen. Zuerst müssen wir uns da beschäftigen mit den Verhältnissen an der Kathode einer gewöhnlichen Glimmentladung. Auf die Kathode zu fliegen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes positive Ionen und machen teils im Gas, teils — und wahrscheinlich in der Hauptsache — beim Aufprall auf die Kathode aus deren Oberfläche Elektronen frei; diese fliegen in Richtung von

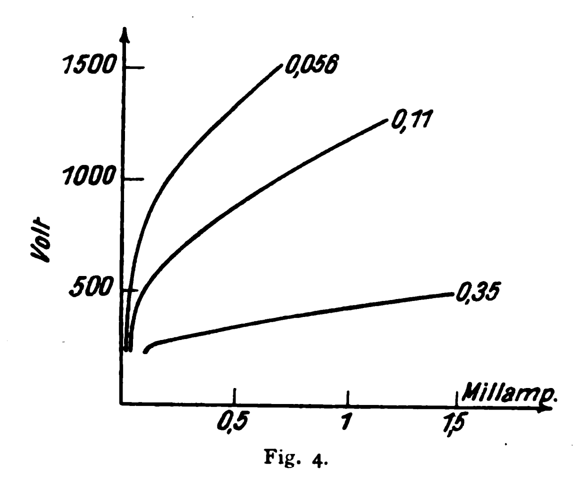


Fig. 4.

der Kathode fort und bilden ihrerseits im Gas durch Stoßionisation neue Ladungsträger. Wir haben es also zu tun mit zwei in entgegengesetzter Richtung fließenden Trägerströmen, die sich gegenseitig bedingen und selbsttätig für ihren Nachschub sorgen. Mit diesen Trägerströmen verknüpft sind Raumladungswirkungen, und zwar liegen die Verhältnisse in der Glimmentladung so, daß das Raumladungsfeld des positiven Ionenstromes das des negativen Elektronenstromes überwiegt. Es liegt also vor der Kathode einer Glimmentladung ein Gebiet mit wesentlich positiver Raumladung. Diese Raumladung erzeugt vor der Kathode ein elektrostatisches Feld von recht beträchtlicher Stärke und dies bedingt wiederum, daß vor der Kathode ein Raumgebiet starken Spannungsabfalles liegt, den man als den Kathodenfall bezeichnet. Gerade dies starke Feld ist es, daß den Ladungsträgern die zur Stoßionsiation und zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendigen Geschwindigkeiten gibt.

Da für das folgende zunächst nur die Vorgänge im Kathodenfallgebiet interessieren, denken wir uns die Anode so nahe an der Kathode, daß die ganze Entladung im wesentlichen nur aus diesem Kathodenfallgebiet besteht. Nehmen wir bei konstantem Druck die Charakteristik dieser Entladung auf, so erhalten wir einen aufsteigenden kontinuierlichen Kurvenzug, wie er in Fig. 4 nach Stark (8) an dem Beispiel einer *Al* Scheibenkathode in Luft für drei ausgewählte Drucke gezeichnet ist. Wenn wir aber von einer Gasentladung die Charakteristik kennen, so können wir in bekannter Weise die Stabilität dieser Gasentladung bei gegebenen äußeren Bedingungen untersuchen aus der Charakteristikentangente im Vergleich zur Neigung der Widerstandsgeraden. Im vorliegenden Fall sind alle Zustände stets stabil, bei einer Änderung der äußeren Entladungsparameter verschiebt sich der Zustandspunkt einfach auf der Charakteristik, d. h. es stellt sich bei einer solchen Änderung aus elektrodynamischen Gründen automatisch ein neuer stabiler Gleichgewichtszustand ein. Die Problemstellung wird jedoch sofort eine grundsätzlich andere, wenn wir der Betrachtung nicht derartige elektrodynamische Überlegungen zugrunde legen, sondern auf die ionentheoretischen Vorgänge in der Entladung zurückgehen. Jedes Elektron, das die Kathodenoberfläche verläßt, erzeugt zusammen mit den von ihm gebildeten Abkömmlingen positive Ionen im Fallraumgebiet, die zur Kathode zurückströmen und aus ihr beim Auftreffen wieder Elektronen freimachen. Wieviel Elektronen in dieser Weise pro ausgehendes Elektron freigemacht werden, hängt letzten Endes ab von der Verteilung und Stärke des Feldes im Kathodenfallgebiet und diese sind wiederum bedingt durch die Geschwindigkeit und Dichte der Trägerströme. Nennen wir die Anzahl der Elektronen, die von der Entladung für jedes ausgehende Elektron befreit werden, die „Ausbeute", so ist ersichtlich der Zustand nur dann stationär, wenn die Ausbeute gleich 1 ist. Von diesem Standpunkt aus ist es aber durchaus nicht selbstverständlich, sondern im Gegenteil sehr merkwürdig, daß es überhaupt eine kontinuierliche Reihe stationärer Zustände, d. h. eine Charakteristik, gibt. Wäre dies erst verständlich, so würde die eigentliche Stabilitätsfrage aus den erwähnten elektrodynamischen Kriterien zu erledigen sein.

Rein ionentheoretisch ist die Beantwortung der Frage nach der Existenz einer kontinuierlichen Folge stationärer Zustände außerordentlich schwierig und kommt mathematisch auf den Existenzbeweis von Lösungen eines Systems simultaner Integralgleichungen hinaus. Obwohl das praktische Problem dieses „ionentheoretischen Gleichgewichts" schon vor längerer

Zeit formuliert und klar erkannt worden ist (zuerst von Holm (9)), sind noch recht wenige Versuche zu seiner tieferen Analyse gemacht worden. Neben einer bemerkenswerten Arbeit von Holst und Oosterhuis (10) ist mir nur eine kürzlich erschienene Untersuchung von Dällenbach (11) bekannt, die wenigstens unter gewissen Voraussetzungen die Gleichgewichtsfrage angreift und bereits zu sehr weitreichenden Ergebnissen gelangt, zugleich aber besonders deutlich auch die ganzen Schwierigkeiten enthüllt. Wir wollen nun hier lediglich die Sachlage in Hinblick auf das folgende etwas veranschaulichen und werden zu diesem Zweck die Betrachtungen dadurch vereinfachen, daß wir eine Erfahrungstatsache als gegeben mitbenutzen. Dazu betrachten wir einen Zustand der normalen Glimmentladung im Gebiet des anomalen Kathodenfalles, wo die ganze Kathode von der Entladung bedeckt ist (im Gebiet normalen Kathodenfalles mit unvollständig bedeckter Kathode liegen die Dinge anders) und untersuchen, ob sich Bedingungen dynamischer Natur für die Stationarität angeben lassen; von ausschlaggebender Bedeutung für die Existenz definierter Ergebnisse ist es dabei, daß wir von vornherein Ursache und Wirkung scharf unterscheiden. Wir nehmen an, die Ausbeute sei in diesem Zustand nicht gleich 1, sondern größer als 1 und denken uns dies also hervorgerufen dadurch, daß wir als das Primäre einmalig einen Überschuß von Elektronen aus der Kathode auslösen. Diese überschüssigen Elektronen fliegen in das Kathodenfallgebiet hinein, sie verdünnen die positive Raumladung vor der Kathode und schwächen das Feld. Die rückkehrenden positiven Ionen bewegen sich dann also durch ein schwächeres Feld. Nun sind die beiden Fälle möglich, a) daß die Ausbeute mit abnehmendem Feld abnimmt oder b) zunimmt. Im ersteren Fall ist die Ausbeute also kleiner geworden und die nächstfolgende Generation von Elektronen wird numerisch schwächer sein, d. h. der Vorgang verläuft automatisch in Richtung nach dem Ausbeutewert 1. Ganz analog geht der Prozeß, wenn die Ausbeute kleiner als 1 ist, gerade umgekehrt aber wird alles im Fall b) verlaufen. Man kommt so zu der Vermutung, ein wesentliches Moment liege darin, daß die Ausbeute A vom Kathodenfallfeld V so abhängt, daß $\frac{dA}{dV} > 0$ ist. (Allerdings ist dies zwar eine notwendige, jedoch nicht unbedingt eine hinreichende Bedingung; diese wäre in der Form $\frac{dA}{dV} > \varepsilon$ zu fassen, wo ε ein hinreichend großer Betrag ist.) Dies wird nun in der Tat bestätigt durch eine Erfahrungstatsache, die wir in der Form fassen können, daß der Kathodenfall bei „Fremderregung" der Kathode abnimmt; es ist dabei unter Fremderregung eine durch künstliche Mittel bewirkte Elektronenemission der Kathode verstanden. Aus den bekannten Verhältnissen an Glühkathoden und aus neueren Versuchen mit künstlichem Elektronenbombardement der Kathodenoberfläche von Wehnelt und Jachan (12) ergibt sich, daß mit zunehmender Fremderregung der Kathode der Kathodenfall stetig sinkt und bis zum Wert Null herabgedrückt werden kann. Da auch diese fremderregten Entladungen stationär brennen, können wir dann folgenden Schluß ziehen: Für jedes überhaupt von der Kathode ausgehende Elektron muß auch hier nach Rückkehr aller von ihm erzeugten positiven Ionen zur Kathode gerade wieder ein Elektron ausgegangen sein. Da ein Teil der ausgehenden Elektronen nun aber von der Fremderregung geliefert wird, muß nun die eigentliche Ausbeute in dem oben definierten Sinn kleiner als 1 sein, und zwar umso kleiner, je intensiver die Fremderregung ist. Andererseits ist der Kathodenfall nach den genannten Versuchen kleiner als der reguläre, d. h. als der Kathodenfall, der bei dem gegebenen Strom herrschen müßte, damit der Zustand stationär (Ausbeute = 1) sein kann. Wir können also schließen, daß die Ausbeute abnimmt mit Verkleinerung des Kathodenfalles unter den regulären Wert. Anders ausgedrückt können wir dies auch formulieren: Vor der Kathode stellt sich der für die Stationarität oder die Ausbeute 1 notwendige Kathodenfall oder genauer die Feldverteilung) ein, wenn (bzw. weil) die Ausbeute abnimmt, wenn der Kathodenfall (oder genauer das „wirksame Feld") zu klein wird und umgekehrt. Allerdings haben wir bei dieser zu $\frac{dA}{dV} > 0$ führenden Argumentation, die rein theoretisch zu führen in Unkenntnis der quantitativen Elementargesetze heute noch nicht möglich ist, in summarischer Weise die ganze Struktur des Feldes vor der Kathode (Feldverlauf, Dunkelraumdicke usw.) ersetzt durch den rohen Begriff des Kathodenfalles; im wesentlichen aber dürfte diese rohe Beschreibung der Wirklichkeit den Kern der Sache treffen.

Für das folgende wichtig ist nun eine Erweiterung dieser Überlegungen auf den Fall, den wir sogleich als „Zusatzerregung" der Kathode einführen werden. Formal können wir diesen hier anschließen durch die Verallgemeinerung, daß die Fremderregung (F) der Kathode nicht konstant, sondern abhängig von der Entladestromstärke I sein soll. Es sei also

symbolisch geschrieben $F = F(\mathrm{I})$. Über die Existenzbedingungen stationärer Zustände läßt sich dann zwar ohne weitere speziellere Voraussetzungen oder Kenntnisse nichts aussagen; man kann aber doch wenigstens folgendes schließen: Wir zerlegen die tatsächliche Ausbeute A, die im stationären Zustand natürlich wieder gleich 1 sein muß, in zwei Teile A' und $F(\mathrm{I})$, wobei A' die von der Entladung selbst bewirkte Ausbeute, $F(\mathrm{I})$ die Fremderregung ist. Dann muß also sein

$$A' + F(\mathrm{I}) = 1.$$

Wenn nun $F(\mathrm{I})$ mit dem Strom I zunimmt, so muß A' mit dem Strom abnehmen. Dies ist nach dem oben Gesagten der Fall, wenn das wirksame Feld (Kathodenfall) mit dem Strom abnimmt. Umgekehrt muß, wenn $F(\mathrm{I})$ mit dem Strom abnimmt, der Kathodenfall zunehmen. Man kann sich so plausibel machen, daß die Charakteristik der Entladung (in dem betrachteten Gebiet) fallend ist, wenn die Fremderregung mit dem Entladestrom zunimmt und umgekehrt.

Die Einsicht, daß eine Fremderregung der Kathode den Kathodenfall verkleinert, öffnet uns nun unmittelbar den Weg zum Verständnis des Bogenmechanismus. Wir müssen dann nur noch einen Schritt weitergehen und annehmen, daß es sich im Bogen nicht um eine Fremderregung im eigentlichen Sinn, sondern um eine durch die Entladung selbst verursachte jedoch über die in der Glimmentladung wirksame quantitativ hinausgehende Erregung der Kathode handelt. Wie diese „Zusatzerregung", wie wir sie kurz nennen wollen, zustandekommt, möge vorläufig gleichgültig sein, da erst noch eine andere wichtige Frage zu erledigen ist. Die Zusatzerregung darf nämlich nicht so groß sein, daß der Kathodenfall gänzlich verschwindet, da sonst die Elektronenemission der Kathode aufhören würde. Wenn wir von der Glimmentladung ausgehend die Entladungsstromstärke steigern, wächst mit der positiven Raumladung im Kathodenfallgebiet der Kathodenfall. Mit der Stromstärke wächst allmählich die Zusatzerregung, bis Kompensation der beiden Effekte eintritt und der Kathodenfall sinkt. Man kann dies sehr schön beobachten, wenn man durch geeignete Mittel alle Entladungszustände stabilisiert. Die Fig. 5 zeigt dies an einem Wolframbogen in Wasserstoff (nach noch unveröffentlichten Messungen). Für den Wolframbogen liegen nämlich die Verhältnisse besonders anschaulich, da man hier den Mechanismus der Zusatzerregung kennt. Denn man wird diese wohl nur in einer glühelektrischen Elektronenemission der von der Entladung selbst geheizten Kathode sehen können. In der Figur ist deshalb die pyrometrisch bestimmte Temperatur der Kathode über den selben Abszissen wie die Charakteristik eingetragen. Man erkennt, wie die Charakteristik (der erste Abfall hat sekundäre, hier nicht interessierende Ursachen) zunächst entsprechend dem Ansteigen des anomalen Kathodenfalles steigt, bis mit zunehmender Kathodentemperatur die Zusatzerregung sich geltend macht und bald dominierend den Abfall der Charakteristik bestimmt. Zugleich ist natürlich hier gerade der Fall realisiert, den wir oben konstruiert haben: Die Zusatzerregung F hängt ab von der Stromstärke und nimmt mit

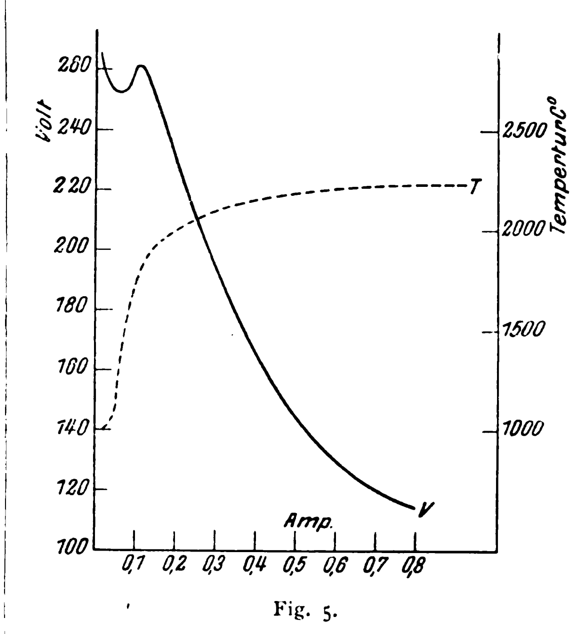


Fig. 5.

dieser (d. h. primär mit der Temperatur der Kathode) zu. Wichtig ist dabei ferner die vollkommen stetige Entwicklung der Bogenentladung aus der Glimmentladung, denn wir erkennen nun, daß eine scharfe Scheidung zwischen diesen beiden Entladungsformen überhaupt nicht besteht. Von wo ab man die Entladung als Bogen bezeichnen will — sinnvoll wäre etwa, die Unterschreitung des normalen Kathodenfallwertes in die Definition mit aufzunehmen — ist Sache des persönlichen Geschmacks.

Die genauere Analyse dieses eben skizzierten Übergangs der Glimmentladung in die Bogenentladung führt jedoch auf mancherlei Schwierigkeiten; insbesondere bedarf hier die Frage noch der genaueren Untersuchung, warum der Kathodenfall mit wachsendem Strom einem konstanten Endwert zustrebt, wie dies ja alle Messungen ergeben haben. Am besten kann man sich die Sachlage hier klarmachen mit Benutzung einer von Compton (13) herrührenden

Betrachtungsweise, die sich durch die Einführung der im folgenden als „Zusatzstromdichte" bezeichneten Größe auszeichnet. Von der Kathode geht aus ein Elektronenstrom von der Dichte i_- und es strömt in die Kathode ein Ionenstrom von der Dichte i_+ ein. Compton zerlegt dann i_+ in $j_+ + J_+$, worin j_+ der Anteil des positiven Stromes ist, der gerade zur vollständigen Kompensation der von i_- herrührenden negativen Raumladung genügt und demgemäß J_+ der zur Erregung des Kathodenfalls notwendige „Zusatzstrom" ist. Der gesamte Entladungsstrom ist

$$I = i_- + j_+ + J_+. \tag{1}$$

Zwischen i_- und j_+ läßt sich eine einfache Bezeichnung angeben, die nur gewisse für die Ionen und die Elektronen charakteristische Konstanten enthält und die wir kurz

$$j_+ = a \cdot i_- \tag{1a}$$

schreiben wollen. Dann wird also

$$I = i_-(1 + a) + J_+. \tag{2}$$

Der Kathodenfall V_c wird nur erzeugt durch den Zusatzstrom, es ist

$$V_c = f(J_+). \tag{3}$$

Die Funktion f läßt sich natürlich nur unter speziellen Annahmen explizite angeben, sie enthalt aber als Parameter jedenfalls nur noch Konstante (Masse, freie Weglänge u. dgl.), der Ladungsträger. Aus (2) und (3) folgt

$$V = f[I - i_-(1 + a)]. \tag{4}$$

Wie Compton gezeigt hat, kann man aus Messungen von V_c und I mit Hilfe von (4) i_- und dann natürlich aus (2) und (1a) auch j_+ und damit die Zusammensetzung des Entladestroms an der Kathode aus dem Ionen- und Elektronenstrom berechnen; wir werden darauf später noch zurückkommen. Vorläufig interessiert uns die Gl. (4) von einem andern Gesichtspunkt aus. Von der Funktion f wissen wir, daß sie mit zunehmendem Argument zunimmt und können also schließen: Da im Bogen der Kathodenfall mit wachsendem Strom sinkt, muß $I - i_-(1 + a)$ mit wachsendem Strom I sinken, d. h. i_- muß stärker wachsen als I. Wir finden also bestätigt, daß die Zusatzerregung der Kathode mit dem Strom zunehmen muß und haben dafür nun einen mathematischen Ausdruck. Wenn nun im besonderen der Kathodenfall bei großen Stromstärken konstant werden soll, so muß das Argument von f konstant werden, es muß also sein für große I

$$J_+ = I - i_-(1 + a) = \text{const.}$$

Daß der von der Kathode ausgehende Elektronenstrom proportional (I — const) wird, ließe sich nur durch ad hoc zu konstruierende und sicher recht unnatürliche Sonderannahme plausibel machen. Es gibt aber noch eine ganz andere Möglichkeit, die uns einen vollständig neuen Gesichtspunkt liefert. Wenn nämlich für genügend starke Ströme die Fläche der kathodischen Entladungsbasis proportional der Stromstärke ist, bleibt die Stromdichte konstant und es sind dann I, i_- und J_+ einzeln konstant und die Konstanz des Kathodenfalls wird eine Selbstverständlichkeit. Wir werden darauf in Abschnitt IV näher eingehen.

III. Die Stromverteilung an der Kathode.

Wir haben oben ganz allgemein, einem fruchtbaren Gedanken Comptons folgend, den Strom an der Kathode zerlegt in die drei Teile i_- = Elektronenstrom, j_+ = neutralisierender Ionenstrom und J_+ = felderzeugender Zusatzstrom. Aufschluß über die Größen dieser drei Ströme kann man nun erhalten auf zwei Wegen: nämlich durch die genauere Betrachtung der Feldverhältnisse vor der Kathode oder durch die Aufstellung der kathodischen Energiebilanz.

Der Gedankengang der Überlegung Comptons (13) ist der folgende. Der Kathodenfall V_c ist, wie wir sahen, gegeben durch den Zusatzstrom: $V_c = f(J_+)$; kann man diese Funktion theoretisch finden, so ist J_+ aus dem experimentell bestimmten Kathodenfall V_c gegeben. Weiterhin ist der ebenfalls durch Messung festgelegte Gesamtstrom $I = i_- + j_+ + J_+$ und da $i_- = \frac{1}{a} j_+$, ist

$$\frac{i_-}{j_+ + J_+} = \frac{\text{Elektronenstrom}}{\text{Ionenstrom}} = \frac{I - J_+}{a \cdot I + J_+}. \tag{1}$$

Zugleich sind natürlich durch diese Beziehungen die drei Stromanteile jeder für sich bestimmt, aus I und V_c, nämlich zu

$$\left.\begin{aligned} J_+ = P(V_c), \quad i_- = \frac{I - P(V_c)}{1 + a}, \\ j_+ = \frac{a}{1 + a}(I - P(V_c)). \end{aligned}\right| \tag{2}$$

Die tatsächliche Durchführung der Rechnung stößt jedoch auf eine Schwierigkeit. In $f(J_+)$ tritt neben sonst bekannten Größen als Unbekannte die Dicke d des Kathodenfallgebietes auf, über die theoretisch kaum etwas auszusagen ist. Man wird hier also vielmehr umgekehrt verfahren und d bestimmen durch einen Vergleich des Stromverhältnisses (1) mit dem Werte, der sich aus der Energiebilanz ergibt. Ohne auf die Einzelheiten der Feldberechnung eingehen zu müssen, kann man aber bereits folgendes sehen und erfaßt damit meines Er-

achtens den wichtigsten Punkt: Der neutralisierende Strom j_+ ist auf jeden Fall klein gegen den Elektronenstrom i_-, da a — wie nun auch die Verhältnisse im einzelnen liegen mögen — eine große Zahl ist; es kommt dies durch das große Massenverhältnis Ion: Elektron und den hierdurch bedingten großen Unterschied der tatsächlichen Wanderungsgeschwindigkeiten beider Trägerarten. Nun aber weiter zu schließen, daß auch J_+ klein ist gegen i_- (und damit also auch $j_+ + J_+$ klein gegen i_-), wäre verfehlt. Denn die Raumladungswirkung von J_+ ist zwar gegeben durch $\varrho = J_+ \times$ Wanderungsgeschwindigkeit v und v ist sicher klein gegen die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen, es ist aber die zur Erzeugung eines Kathodenfalls V_c erforderliche Raumladungsdichte ϱ auch noch bestimmt durch die Dicke d des Kathodenfallgebietes und muß umso größer sein, je kleiner d ist. Zur Illustration kann schon der einfachste Fall dienen, daß ϱ räumlich konstant ist. Dann ist

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -4\pi\varrho$$

und es wird

$$V = -2\pi\varrho x^2 + c_1 x + c_2.$$

Ist $V = 0$ für $x = 0$ und $V = V_c$ für $x = d$ und ferner $\frac{dV}{dx} = 0$ für $x = d$, so erhalten wir

$$\varrho = \frac{V_c}{2\pi d^2}.$$

Diese Abhängigkeit der erforderlichen positiven Raumladungsdichte von der Dicke des Kathodenfallgebietes ist deshalb so wichtig, weil sie für J_+ trotz der Kleinheit des Bogenkathodenfalles durch geeignete Wahl von d einen weiten Spielraum läßt und nur dadurch die absolute kathodische Energiebilanz sicherzustellen erlaubt, worauf wir sogleich noch eingehen werden.

Comptons Theorie führt für $P(V_c)$ zu dem folgenden Ausdruck (nach Korrektion eines Rechenfehlers bei Compton!)

$$J_+ = \frac{1}{6\pi}\left(\frac{5}{3}V_c\right)^{5/4} \cdot \frac{(\pi/2 \cdot e/m \cdot l)^{1/2}}{c^{1/2}},$$

worin e, m und l die Ladung, Masse und mittlere freie Weglänge der positiven Ionen sind. c ist eine Integrationskonstante, die bestimmt ist durch die Bedingungen

$x = 0$ $V = 0$ (Kathodenoberfläche),
$x = c$ $V = V_c$ (Grenze des Kathodenfallgebietes).

Compton setzt $c = 4\sqrt{2} \cdot l =$ freie Weglänge der Elektronen und erhält damit für den Kohle- und Wolframbogen Werte für J_+, die mit den Werten aus der Energiebilanz gut übereinstimmen. Für Bogen mit verdampfenden Elektroden, insbesondere z. B. für den Quecksilberbogen, ist aber natürlich eine weitere Unbestimmtheit bedingt durch die unbekannte Dampfdichte im Kathodenfallgebiet; die J_+-Werte des Quecksilberbogens von Compton sind deshalb wohl sicher zu klein.

Es ist zur Beurteilung dieser Folgerungen wichtig zu wissen, welche Voraussetzungen in der Ableitung der Comptonschen Kathodenfallformel stecken. Analysieren wir daraufhin den Gang der Rechnung im einzelnen, so finden wir vor allem an drei Punkten solche Voraussetzungen von physikalischer Bedeutung. Die mittlere Fortschreitungsgeschwindigkeit der Ionen im Kathodenfallgebiet wird nach bekanntem Muster berechnet unter der Annahme, daß ein Ion bei jedem Zusammenstoß mit einem Gasmolekül mit diesem seine ganze Geschwindigkeit austauscht und seine Wanderung also nach dem Stoß mit der Geschwindigkeit Null beginnt und dann im elektrischen Feld frei beschleunigt wird. Man wird dagegen nach heutiger Kenntnis der Ionenkinetik kaum etwas einwenden können. Beachtlich ist hingegen eine zweite implizite in der Theorie steckende Annahme. Es wird nämlich die Raumdichte der Ionen gleich J_+/v gesetzt und nun zwar v in der eben besprochenen Weise mit der Feldstärke als räumlich variabel, J_+ jedoch als räumlich konstant angenommen; d. h. es ist damit vor allem vorausgesetzt, daß im Kathodenfallgebiet keine Rekombinationen stattfinden. Ein dritter Punkt betrifft die Berechnung der Größe $a = j_+/i_-$, d. h. des Verhältnisses des neutralisierenden Ionenstroms zum Elektronenstrom, die zwar nicht unmittelbar in die Kathodenfallformel eingeht, bei der Berechnung der Stromverteilung an der Kathode aus V_c und J_+ aber eine Rolle spielt. Compton findet a einerseits aus einer Diffusionsbetrachtung, die im Sinne der bekannten Überlegungen von Franck und Hertz zu einer mittleren Fortschreitungsgeschwindigkeit führt, während er andererseits die Ausdehnung des Kathodenfallgebietes nur gleich einer mittleren freien Elektronenweglänge annimmt. Der von Compton benutzte Wert von $a = 1/242\sqrt{M}$ ($M =$ Molekulargewicht des Gases) wäre also dann noch zu groß angenommen.

Für die Energiebilanz der Kathode haben Schottky und v. Issendorf[14]) sowie Compton[13, 15]) zuerst den richtigen Ansatz gegeben durch die Hinzunahme der vordem unbeachteten Kondensationswärme der positiven Ionen, die prozentual eine sehr große Rolle spielt. Das voll-

ständige Schema umfaßt nunmehr die folgenden Glieder, in denen die Leistung stets in Watt ausgedrückt ist (Ströme gemessen in Ampère).

Energieeinnahme der Kathode:

1. Stoßarbeit der positiven Ionen $E_s = (j_+ + J_+) V_c$, wo V_c der Kathodenfall in Volt ist. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Ionen den ganzen Kathodenfall frei durchfallen; andernfalls ist nur ein Bruchteil εE_s des angegebenen Wertes in Rechnung zu ziehen.
2. Kondensationswärme der positiven Ionen. Durch einen von den genannten Autoren angegebenen Kreisprozeß läßt sich diese zurückführen auf anderweitig bekannte Größen, nämlich auf die Ionisationsspannung V_i des Atoms, die unter 3. genannte Ablösbarkeit φ des Elektrons und die Sublimationswärme L des neutralen Atoms. Für einwertige Ionen erhält man $E_c = (j_+ + J_+)(V_i + 0{,}043\, L - \varphi)$. L ist dabei gemessen in $Kg \cdot$ cal/Mol.
3. Zustrahlung und Wärmeleitung von außen. E_a, allgemein nicht anzugeben.

Energieausgabe der Kathode.

4. Ablösearbeit der Elektronen $A_e = \varphi \cdot i_-$, wo φ die z. B. aus thermoionischen Daten bekannte Ablösungsarbeit eines Elektrons in Volt ist.
5. Verdampfungswärme des Kathodenmaterials A_d. Der Messung zugänglich ist die in der Zeiteinheit verdampfende Menge nur abzüglich der durch den Ionenstrom auf die Kathode transportierten Menge. Ist die gemessene Menge M_m, die durch den Ionenstrom transportierte M_j, so verdampft tatsächlich $M_d = M_m + M_j$. M_j ist aber gleich $(j_+ + J_+) \cdot 1{,}036 \cdot 10^{-5}$ g-Äquivalente und also M_d zu berechnen aus M_m. Die Berechnung der Verdampfungswärme stößt jedoch auf Schwierigkeiten, da die Temperatur der verdampfenden Substanz und der Gang der Verdampfungswärme mit der Temperatur bekannt sein müssen.
6. Energieverlust durch Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung A_a. Rechnerisch und durch Messungen zu bestimmen.

Im stationären Zustand muß sein

$$\sum E = \sum A$$

und dies gibt nach der obigen Übersicht über die Größen E und A eine Beziehung zwischen $j_+ + J_+$ und i_-, die zur Kontrolle bzw. Ergänzung der aus der Kathodenfalltheorie folgenden Beziehung dienen kann. Leider sind im allgemeinen die zur Verfügung stehenden Versuchsdaten noch zu lückenhaft zu einer quantitativen Durchführung der Rechnungen. Compton hat für einige ausgewählte Beispiele die diesbezüglichen Rechnungen durchgeführt. Allerdings sind zum Teil, z. B. beim Quecksilberbogen, seine Rechnungen fehlerhaft und deshalb die Resultate nicht brauchbar. Beim Kohlebogen und Wolfram-Wasserstoffbogen scheinen mir die Ergebnisse aber wenigstens der Größenordnung nach zu stimmen. Es ist bemerkenswert, daß die Feldberechnung und die Energiebilanz tatsächlich zu ungefähr demselben Ergebnis führen, wenn man die Dicke d des Kathodenfallgebietes gleich einer mittleren freien Elektronenweglänge setzt. Zur Illustration des zahlenmäßigen Verhältnisses seien die Werte von Compton kurz angegeben:

Freier Kohlebogen.

Feldberechnung: $J_+ \sim 0{,}01\, I$; $j_+ \sim 0{,}001 \cdot I$.
Also $(j_+ + J_+) \sim 0{,}011 \cdot I$; $i_- = 0{,}989\, I$.
Energiebilanz: $(j_+ + J_+) \sim 0{,}025 \cdot I$.

Wolfram-Wasserstoffbogen von Mackay und Ferguson.

Feldberechnung: $J_+ \sim 0{,}058 \cdot I$; $j_+ \sim 0{,}003$.
Also $(j_+ + J_+) \sim 0{,}058\, I$; $i_- = 0{,}942\, I$.
Energiebilanz: $(j_+ + J_+) \sim 0{,}091\, I$.

Wolfram-Wasserstoffbogen.

In einem zweiten Beispiel nach eigenen Messungen, bei dem die Kathode nicht nur autogen, sondern außerdem noch von außen geheizt wurde, findet Compton $(j_+ + J_+) \sim 0{,}003\, I$. In die Energiebilanz ist in diesem Fall natürlich noch ein Glied W aufzunehmen, das die der Kathode von außen zugeführte Energie mißt.

Quecksilberbogen.

Über den Quecksilberbogen sind wir durch Arbeiten von Güntherschulze (16) recht gut unterrichtet, die sich auf die Verhältnisse in Glas-Quecksilbergleichrichtern beziehen. Bei der Durchführung der Rechnungen hat Güntherschulze allerdings an zwei Stellen kleine Fehler begangen, die aber — wie gleich bemerkt — die Größenordnung des numerischen Endergebnisses nicht ändern. Die Verdampfungswärme berechnet Güntherschulze aus der experimentell ermittelten abgedampften Gewichtsmenge. Er berücksichtigt also die durch den Ionenstrom auf die Kathode transportierte Menge nicht, „da diese zuvor kondensiert ist und also aus der Berechnung herausfällt". Dabei ist irrtümlicherweise nicht in Rechnung gesetzt, daß bei der thermischen Verdampfung neutrale Atome verdampfen, während durch den Ionenstrom Ionen antransportiert und kondensiert werden. In der Energiebilanz fehlt demgemäß ein Glied

von der Größe der Differenz Kondensationswärme (bzw. Ablösearbeit) der Ionen—Kondensationswärme (bzw. Ablösearbeit) der neutralen Atome. Unwichtiger ist, daß in einer ersten Arbeit die Verdampfung von überhitztem Quecksilber ausgeschlossen werden mußte, weil der ältere Kathodenfallwert von 5,3 Volt als richtig angenommen wird, während in einer zweiten Arbeit sich nachträglich aber Kathodenfallwerte in Übereinstimmung mit neueren Arbeiten von Schenkel und Schottky sowie Langmuir (17) von 8,6—10,4 Volt ergeben. Mit diesem Kathodenfallwert ist aber auch die höhere Verdampfungswärme verträglich, so daß eine neue Unbestimmtheit in die theoretischen Grundlagen hereinkommt. Die diesen Einwänden entsprechend korrigierten Zahlenwerte werden pro 1 Ampère Entladungsstromstärke in Watt

Energieausgabe:

Wärmeleitung	2,68
Verdampfung	2,8—3,9
Ablösung der Elektronen	$3{,}9\, i_-$
Strahlung	0,04

Energieeinnahme:

Ionenstoßwärme . . .	4,2
Ionenkondensation . .	$7{,}1 \cdot (j_+ + J_+)$.

Die Größenordnung der Zahlen wird wie gesagt sicher richtig sein; interessant und vielleicht unerwartet ist die Größe der Ablösbarkeit und der Ionenkondensationswärme im Vergleich zu den übrigen Gliedern. Die Energiebilanz ergibt für Kathodenfälle von 8,6 bis 10,4 Volt für i_-/I Werte zwischen 0,57 und 0,46 Volt. Es bleibt also das von Güntherschulze angegebene Resultat bestehen, daß etwa die Hälfte des Stromes von Elektronen, die Hälfte von positiven Ionen getragen wird. Von dem Ionenstrom entfällt nur etwa 6 Promille auf den neutralisierenden Strom j_+, der Rest auf den felderregenden Zusatzstrom J_+. Demgemäß muß man, um nicht in Kollision mit der Feldberechnung zu kommen, die Dicke des Kathodenfallgebietes sehr klein annehmen, wie dies früher bereits betont wurde. Man erhält aus Comptons Formel für den Kathodenfall für d die Größenordnung von 10^{-5} cm. Genügend genaue Messungen über die wahre Feldverteilung vor der Bogenkathode, die hier ergänzend herangezogen werden könnten, liegen meines Wissens nicht vor. Es ist aber in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß Nagaoka und Sugiura (18) (zwar nicht im Quecksilberbogen, wohl aber im Eisen—Kohle- und im Eisen—Eisenbogen) eine offenbar außerordentliche Zusammendrängung des Feldes an den Elektroden gefunden haben und hieraus eine plausible Erklärung des sogenannten (optischen) „Poleffektes" herleiten konnten.

Ein weiterer Beweis für die sehr geringe Ausdehnung des Kathodenfallgebietes kann entnommen werden aus Versuchen, die Jves und dann Anderson und Kretschmar (18) am Abreißbogen angestellt haben. Aus simultanen oszillographischen Aufnahmen des zeitlichen Strom- und Spannungsverlaufes bei der Zündung eines Bogens durch Auseinanderziehen der beiden Elektroden von der Berührung aus, wobei die Elektrodenbewegung mit dem Oszillographen gekoppelt ist, lassen sich die Charakteristiken bis herab zu kleinsten Bogenlängen konstruieren. Es ergab sich bis herab zu Bogenlängen von der Größenordnung 10^{-3} mm keine wesentliche Änderung in der Form und Lage der Charakteristiken, ein Befund, der im Sinne der zu beweisenden Ansicht gedeutet werden kann.

Die Methode der Feldberechnung liefert also zwar für den Zusatzstrom J_+, wenigstens prinzipiell, mit Hilfe eines bekannten Kathodenfallwertes die absolute Größe, sie läßt aber theoretisch den Absolutbetrag von i_- offen. Ebenso gibt die Energiebilanz nur eine Relativbeziehung zwischen i_- und $(j_+ + J_+)$. Es muß demnach jedenfalls noch eine weitere Bedingungsgleichung hinzutreten, um auch die Absolutwerte der Stromdichten festlegen zu können. Dazu stehen nun prinzipiell mehrere verschiedene Wege offen, die zu diskutieren deshalb von grundsätzlicher Bedeutung ist, weil sie uns auf eine noch nicht berührte Frage führen. Wir haben nämlich bisher über die Entstehung des von der Kathode ausgehenden Elektronenstroms i_- noch nichts ausgesagt und nur die eine Annahme vorweggenommen, daß die Elektronenemission der Kathode in der Bogenentladung durch eine zusätzliche, dieser Entladungsform eigentümliche Ursache gesteigert sei gegenüber der in der Glimmentladung wirksamen Ionenstoßerregung. Am nächsten liegend, bereits von J. J. Thomson klar ausgesprochen und bis vor kurzem wohl allgemein gebilligt ist die Annahme, daß im Bogen eine erhöhte Elektronenemission der Kathode durch die hohe Kathodentemperatur bedingt und in bekannter Weise durch den glühelektrischen Effekt zu erklären sei. Auf die Einzelheiten wollen wir im nächsten Abschnitt noch eingehen und uns hier nur von dem oben angegebenen Gesichtspunkt mit dieser Frage beschäftigen. Die glühelektrische Elektronenemission eines Körpers ist eine Funktion der Oberflächentemperatur T. T wiederum ist gegeben durch die Größen E und A der Energiebilanz, so daß also zu dieser nun noch eine weitere Gleichung

$$i_- = F(E, A)$$

hinzukommt, die eben gerade noch zur vollständigen Bestimmung der Teilströme gefehlt hat. Eine Verwertung hat diese Gleichung bisher noch nicht gefunden, teils mangels der notwendigen thermischen Daten, vor allem aber, weil uns die quantitative Kenntnis der glühelektrischen Emission der schmelzflüssigen Metalle noch fehlt. Nur in einigen Fällen, z. B. für die Wolframbogenlampe, stehen uns, wie ich demnächst zeigen werde, alle Daten zur Verfügung. Man wird aber auch hier praktisch so vorgehen, daß man die Kathodentemperatur direkt aus der Strahlung bestimmt und aus ihr i_- berechnet. Aus den oben erwähnten Messungen am Wolframbogen scheinen sich so recht genau die i_--Werte entnehmen zu lassen[1]).

IV. Der Brennfleck.

Wie wir am Schluß von Abschnitt II sahen, wird man zu der Annahme gedrängt, daß die Entladung auf der Kathode in einer der Stromstärke proportionalen Basis konstanter Stromdichte ansetzt. Es erhebt sich zuerst die Frage, welche direkten Beobachtungen neben den eben angestellten, an die Form der Charakteristik anschließenden Überlegungen, für die Existenz eines Brennflecks sprechen. Unmittelbar beobachtet und ausgemessen ist der Brennfleck bisher nur beim Kohlebogen, wo er scharf begrenzt fast ruhig auf der Kathodenoberfläche liegt. An Metallkathoden hingegen erkennt man zwar ebenfalls im subjektiven Anblick einen offenbar recht scharf begrenzten Brennfleck (häufig zerfallen in einzelne Teile). Der Fleck läuft aber hier mit so großer Geschwindigkeit auf der Kathodenoberfläche umher, daß eine Ausmessung seiner Größe oder eine photographische Fixierung auf Schwierigkeiten stößt. Güntherschulze gibt an, durch Kombination von photographischer Kamera und rotierendem Spiegel Bilder des Brennflecks erhalten zu haben, uns selbst ist es andererseits in zahlreichen Versuchen, selbst bei Expositionszeiten von nur $^1/_{3000}$ sec, nicht gelungen, wirklich scharfe für eine Ausmessung geeignete Aufnahmen zu bekommen. Auch Versuche, mit bewegten Anoden an hochglanzpolierten Kathodenflächen aus den Brennspuren des Brennflecks zu Ergebnissen zu gelangen, führten noch zu keinen befriedigenden Erfolgen. Diese negativen Befunde sprechen aber noch nicht gegen die Existenz eines scharf begrenzten Fleckes. Ein guter Beweis, daß auch an Metallkathoden die Entladung in einer der Stromstärke proportionalen Basis aussetzt, ist zu sehen in den bereits erwähnten Messungen von Güntherschulze der von Quecksilberkathoden verdampfenden Quecksilbermenge und der in die Kathodenmasse durch Wärmeleitung abfließenden Wärmemenge. Trotzdem scheint eine genauere Diskussion der Verhältnisse im Brennfleck angebracht zu sein aus folgenden Gründen. Selbst wenn man annimmt, daß auf einem scharf begrenzten Flächenteil der Kathode und nur auf diesem der Kathode durch die Entladung Energie zugeführt wird, ist es physikalisch schwer verständlich, daß die Oberflächentemperatur der Kathode von einem Höchstwert in der Mitte dieses „Heizfleckes" nicht in ganz unscharfem allmählichem Übergang absinken sollte und dies um so mehr, je besser das Wärmeleitvermögen des Kathodenmaterials ist. Es ist natürlich sehr fraglich, wie weit die Ansätze der Wärmeleitungstheorie auf die verwickelten Verhältnisse an höchsttemperierten und verdampfenden Oberflächen überhaupt anzuwenden sind. Da aber das Wärmeleitvermögen mit steigender Temperatur abnimmt und da eine Wärmeabgabe durch Bestrahlung, Verdampfung und Konvektion den Abfall nur noch mehr verflacht, kann man mit Berücksichtigung allein der Wärmedissipation durch Leitung für die Schärfe des Brennflecks immerhin eine untere Grenze errechnen. Für den Fall stationärer Temperaturverteilung, der nach dem oben Gesagten an einer Kohlekathode recht gut zutreffen dürfte, habe ich diesbezügliche Rechnungen in folgender Weise durchgeführt. Die Kathode erfüllt mit ebener Begrenzungsfläche ($z = 0$) den ganzen einen Halbraum. Ihrer Oberfläche wird nur im Innern eines Kreises R_0 Wärme zugeführt. Dann ist die Temperaturverteilung in der Kathode gegeben durch

$$\Delta u = \frac{1}{r}\frac{\partial\left(r\frac{\partial u}{\partial r}\right)}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0$$

mit den Randbedingungen

$$u = 0 \quad \text{für } z = -\infty \text{ und } r = \infty$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_{z=0} = q \text{ für } \quad 0 \leq r \leq R_0$$

$$= 0 \text{ für } \quad \geq R_0$$

Setzt man in bekannter Weise an $u = R \cdot Z$, wo R nur von r und Z nur von z abhängt, so erhält man u als Lösung der Diff. Gl., die bereits der ersten Randbedingung für u selbst genügt, zunächst in der Form:

$$u = \int_0^\infty A_p \cdot e^{pz} \cdot J_0(rp)\,dp,$$

wo J_0 die Besselsche Funktion nullter Ordnung und A_p eine noch unbestimmte Funktion von

1) Anmerkung bei der Korrektur: Herr W. de Groot hat inzwischen ähnliche Messungen und Überlegungen mitgeteilt in Physica 5, 121, 234, 1925.

p ist. A_p wird festgelegt durch die zweite Randbedingung mit Hilfe der Darstellung einer willkürlichen Funktion $f(r)$ durch ein dem Fourierschen analoges Doppelintegral

$$F(r) = \int_0^\infty p\, J_0(rp)\, dp \int_0^\infty r'\, J_0(r'p)\, f(r')\, dr'$$

Für $f(r) = \left(\frac{du}{dz}\right)_{z=0}$ und die zweiten Randbedingungen erhält man daraus sofort die Form von A_p und nach einiger Reduktion die Oberflächentemperatur

$$u_{z=0} = q \cdot R_0 \int_0^\infty \frac{J_1(R_0 p)\, J_0(rp)}{p}\, dp\,.$$

Die Darstellung dieses Integrals durch die hypergeometrische Reihe gibt die Endformeln, in denen $F(\alpha, \beta, \gamma, x)$ das bekannte Symbol der hypergeometrischen Reihe bedeutet:

$$\frac{R_0}{r} < 1 \quad u_{z=0} = \frac{q \cdot R_0^2}{2r} \cdot F\left(\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, 2, \left(\frac{R_0}{r}\right)^2\right)$$

$$\frac{R_0}{r} > 1 \quad u_{z=0} = q \cdot R_0 F\left(\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}, 1, \left(\frac{r}{R_0}\right)^2\right).$$

Beide Reihen sind bis einschließlich $R_0/r = 1$ sehr gut konvergent und gehen für diesen Wert ineinander über. Für $r = 0$, d. h. im Mittelpunkt der Kreisfläche, wird $u_{max} = q \cdot R_0$. Wie stets bei stationärer Temperaturverteilung geht das Wärmeleitvermögen λ nur in die Randbedingung ein, in unserem Fall also in die Konstante q, die gleich Q/λ ist, wenn Q die Dichte des in der Heizfläche zufließenden Wärmestromes ist. Die numerische Ausrechnung gibt die in Fig. 6 an einem Beispiel gezeichnete Temperaturverteilung (ausgezogene Kurve), bezogen natürlich

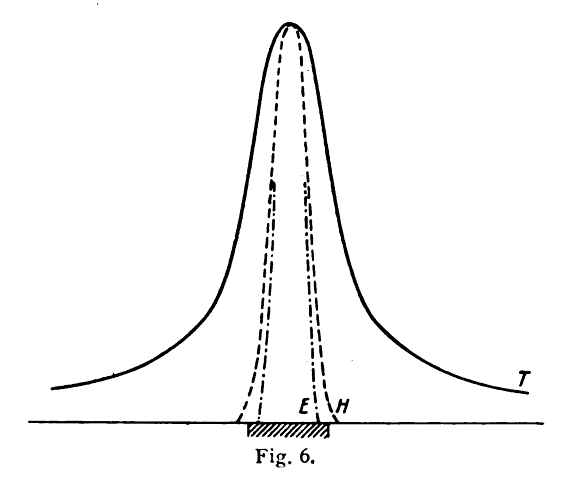


Fig. 6.

auf $u_{r=\infty}$ als Nullniveau und zeigt, daß in der Tat von einer auch nur angenähert scharfen Begrenzung eines Brennflecks keine Rede sein kann.

Die Sachlage wird jedoch eine ganz andere, wenn wir nicht die Temperaturverteilung T, sondern die Helligkeitsverteilung H auf der Kathodenoberfläche betrachten, die der direkten Beobachtung allein zugänglich ist, und es löst sich der Widerspruch zwischen dem flachen Verlauf der T-Kurve und der beobachteten scharfen Brennfleckbegrenzung sofort auf. Da die Helligkeit sowohl der Gesamtstrahlung wie die auch einer Isochromate mit einer sehr hohen Potenz der Temperatur proportional geht, ist das Endergebnis physikalisch bereits vorauszusehen. Für die übliche empirische Beziehung zwischen der optischen Helligkeit H und der absoluten Temperatur T

$$T = \frac{11230}{5{,}367 - \log H}$$

und T_{max} $(r = 0) = 3300^0$ abs. als Beispiel ist die Helligkeitsverteilung in der punktierten Kurve H gezeichnet und zeigt deutlich, daß man in der Tat von einer scharfen Begrenzung des Brennflecks sprechen kann. Maßgebend für die elektrischen Verhältnisse an der Kathode ist aber natürlich weder die Verteilung von T noch die von H. Im Sinne z. B. der thermischen Theorie der Bogenentladung wird man dafür vielmehr die Elektronenemission der Kathode anzusehen haben, und ich habe deshalb in der strichpunktierten Kurve E auch noch deren Verteilung angegeben unter Zugrundelegung der Richardsonschen Formel für den thermoionischen Sättigungsstrom

$$E = A \cdot T^{1/2} \cdot e^{-b/T}$$

mit $b = 6 \cdot 10^4$ (Kohle), Man erkennt, daß auch die Elektronenemission in sehr scharfer Grenze nach außen abfällt. Wir haben also zu unterscheiden zwischen drei Arten von Brennflecken, die wir als den „thermischen" (T), den „optischen" (H) und den „thermoionischen" (E) Brennfleck bezeichnen können und haben gefunden, daß bei richtiger Definition des Brennflecks die aus der Wärmeleitungstheorie zunächst zu folgernden scheinbaren Diskrepanzen mit der Erfahrung verschwinden.

Für Metallkathoden, wenigstens für solche aus den leichter flüchtigen und lebhaft verdampfenden Metallen, liegen die Dinge vermutlich verwickelter, weil von einer stationären Temperaturverteilung keine Rede mehr sein kann. Man überlegt aber leicht, daß auch hier die Sachlage eine für die Schärfe des Brennflecks nicht ungünstige ist. Wirkt nämlich die „Heizung" an einer Stelle nur sehr kurze Zeit, so findet während der kurzen Heizperiode die einströmende Wärme keine Zeit, seitlich durch Wärmeleitung sich auszubreiten und so entsteht mit der Heizfläche koinzidierend zunächst ein

scharf begrenztes Gebiet hoher Temperatur. Erst später, wenn die Heizfläche sich auf der Kathode bereits verschoben hat, sinkt die Temperatur unter seitlicher Ausbreitung und Verwaschung der Grenzen rasch ab; es zeigt also gerade der Zustand höchster Temperatur die schärfste Begrenzung. Für die eingehendere analytische Diskussion haben sich die nächstliegenden Ansätze als mathematisch so kompliziert erwiesen, daß hier nicht darauf eingegangen werden soll. Man kann aber alles Wesentliche an folgendem einfachen Beispiel erkennen. Nehmen wir die Kathode wieder als den einen Halbraum erfüllend ($z > 0$) an, so wird das Problem, ohne sich physikalisch von den wirklichen Verhältnissen zu weit zu entfernen, sehr vereinfacht, wenn die Heizfläche die Form eines schmalen Parallelstreifens hat, der etwa zwischen $y = +d/2$ und $y = -d/2$ um die x-Achse liegt. In dieser Heizfläche ströme Wärme in die Kathode ein, und zwar beginnend mit der Zeit $t = 0$ mit konstanter Dichte, während vorher ($t < 0$) der Zustrom null und die Temperatur auf der ganzen Kathode konstant sei. Dann handelt es sich nun um eine Lösung der Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)$$

mit den Randbedingungen:

$u = 0$ für $t = 0$

$u = 0$ für $y = \pm\infty$ und für $z = \infty$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{z=0} = f(y,t) \begin{cases} = -q \text{ für } -d/2 \leqq y \leqq d/2;\ 0 > t \\ = \quad 0 \text{ für } -d/2 > y > d/2;\ 0 < t \end{cases}$$

Man erhält die Lösung, die diese Randbedingungen erfüllt, in der Form

$$u = \frac{q}{2\pi}\int_0^t \frac{e^{-\frac{z^2}{4a^2(t-t^1)}}}{t-t^1}\, dt^1 \int_{-d/2}^{+d/2} e^{-\frac{(y+y^1)^2}{4a^2(t-t^1)}}\, dy^1$$

und kann sie nach einfacher Umformung am besten für das Folgende schreiben in der Form:

$$u = \frac{q}{2\pi}\int_0^{a^2 t} \frac{e^{-\frac{z^2}{\tau}}}{\sqrt{\tau}}\, d\tau \int_{\frac{y-d/2}{\tau}}^{\frac{y+d/2}{\tau}} e^{-\xi^2}\, d\xi$$

Die numerische Ausrechnung ist nicht sonderlich bequem, sie ist aber für unsere Zwecke nicht notwendig, da eine allgemeine Diskussion bereits alles Wünschenswerte ergibt. Zunächst erkennt man, daß die thermischen Materialeigenschaften der Kathode außer natürlich in q nur in der Größe a^2, d. h. nur in der oberen Grenze des äußeren Integrals vorkommen; es heißt dies, daß die relative Temperaturverteilung nur abhängt von $a^2 t$. Betrachten wir nun Werte von y, die größer als $d/2$ oder kleiner als $-d/2$ sind, d. h. also Aufpunkte außerhalb der Heizfläche, so ist für genügend kleine Zeiten das innere Integral wegen des bekannten Verlaufs der Fehlerfunktion praktisch unabhängig von den Grenzen $y \pm d/2$, d. h. es ist unabhängig von y. Und ebenso ist für Werte von y, die kleiner als $d/2$ und größer als $-d/2$ sind, d. h. also für Aufpunkte im Innern der Heizfläche, u praktisch unabhängig von y. Der Innen- und der Außenwert unterscheiden sich um einen konstanten Betrag, der nur von t abhängt und von der Größenordnung ist

$$\lim \frac{q}{2\sqrt{\pi}}\int_0^{4a^2 t} \frac{e^{-\frac{z^2}{\tau}}}{\sqrt{\tau}}\, d\tau .$$

An den Grenzen $y = \pm d/2$ hingegen findet eine steile Temperaturveränderung statt. „Genügend klein" heißt in dieser Abschätzung, daß $4a^2 t$ klein sein muß gegen $y \pm d/2$. Dies gilt umso länger, je kleiner a^2, d. h. je kleiner das Wärmeleitvermögen ist und die Grenzanstiege der Temperatur sind entsprechend umso steiler. Wir finden also alles das bestätigt, was wir aus der physikalischen Anschauung erwarten mußten und werden übrigens später darauf nochmals zurückkommen müssen.

Anschließend an diese Betrachtungen mag noch die, allerdings fast selbstverständliche, Bemerkung Platz finden, daß in speziellen Fällen von einem Brennfleck überhaupt nicht mehr die Rede sein kann, sondern die ganze Kathode dessen Rolle übernimmt. Dies wird immer dann eintreten, wenn die Kathode so klein ist und nicht mit wärmeabführenden Teilen von merklicher Kapazität in Verbindung steht, daß sie auf ihrer ganzen Oberfläche hohe Temperatur annehmen muß. Ein sehr schönes Beispiel für einen solchen Fall bildet eine Kathode aus einem kleinen Wolframkügelchen, wie es in einigen Formen der *Wo*-Punktlampe Verwendung findet. Herr Plaut hat die diesbezüglichen Rechnungen für eine freie Kugel mit Berücksichtigung der Ausstrahlung und der Wärmeabführung durch das Gas (die hier allein den Abfluß der zugeführten Wärme und die Erreichung eines stationären Zustandes ermöglichen) durchgeführt. Fig. 7 gibt hier ein Beispiel für die Verteilung der Oberflächentemperaturen und der Elektronenemission, wenn nur auf einer begrenzten Heizfläche $H - H$ der Kugel Energie zugeführt wird. Die Elektronenemission habe ich berechnet

nach den von Zwikker[1]) angegebenen Daten für die glühelektrischen Eigenschaften des

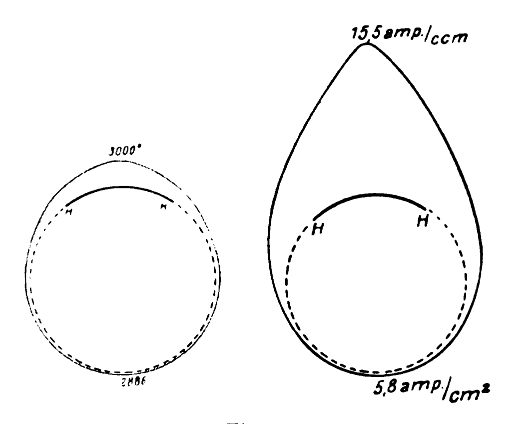


Fig. 7.

Wolframs; Herrn Skaupy verdanke ich die Mitteilung der in der Studiengesellschaft f. elektr. Beleuchtung durchgeführten Temperaturberechnungen.

V. Schwierigkeiten für die thermische Bogentheorie.

Gegen die ohne Zweifel physikalisch recht plausible thermische Theorie der Bogenentladung lassen sich einige Einwände erheben. Leider ist der Stand der Dinge hier heute so, daß bezgl. eines derselben weder für noch gegen wirklich entscheidende Argumente beigebracht werden können, so daß die ganze Frage wiederum in den Zustand einer gewissen Unbestimmtheit zurückgedrängt ist, aus der sie herauszubringen nur weiterer experimenteller Forschung gelingen kann.

Als gesicherte Erkenntnis muß nach wie vor angesehen werden, daß in der Bogenentladung die Elektronenemission der Kathode noch in andererWeise und intensiver angeregt wird als in der Glimmentladung, wo der Aufprall der positiven Ionen und daneben wohl auch, wenngleich erst in zweiter Linie, ein photoelektrischer Effekt dafür verantwortlich zu machen sind. Während die thermische Theorie nun aber behauptet, daß im Bogen der glühelektrische, durch hohe Kathodentemperatur bedingte Effekt neu hinzukommt und allein die erhöhte Elektronenemission bedingt, weisen die fraglichen Einwände noch auf andere emissionsauslösende Wirkungen hin. In extremster Fassung ist sogar behauptet worden, daß es Bogen mit kalten Kathoden gäbe und demgemäß in diesen der glühelektrische Effekt überhaupt keine Rolle spielen könne. Wie mir scheint, muß man hier nun zwischen zwei wesentlich verschiedenen Problemstellungen unterscheiden. Zunächst ist es naheliegend und auch ohne neue Versuche durchaus berechtigt zu fragen, wieweit in einer Bogenentladung die Elektronenauslösung durch Ionenstoß, photoelektrische oder glühelektrische Wirkung erfolgt; dann ist die Beantwortung natürlich nur zu geben auf Grund einer quantitativen Untersuchung dieser einzelnen Effekte. Der Bogenentladung spezifische Auslösungswerte werden nicht vorausgesetzt, sondern nur eine der größeren Stromdichte entsprechende quantitative Steigerung. Andererseits aber kann man gerade solche spezifische Ursachen theoretisch postulieren: dann hätte man es mit einer Problemstellung von sehr viel größerer Bedeutung zu tun. Ein Beispiel für eine solche Annahme ist die von Bräuer (19) geäußerte Ansicht, daß zwar auch an der Bogenkathode die Elektronenemission durch die aufprallenden positiven Ionen bewirkt werde, daß aber hohe Kathodentemperatur für die Herabsetzung der Auslösungsenergie und die Steigerung der Ausbeute von Bedeutung sei.

Man muß sich bei der Beurteilung der wirklichen Sachlage natürlich vor Übertreibungen und Verallgemeinerungen hüten. Die im ersten Abschnitt dargelegte Mannigfaltigkeit der Bogenformen weist schon darauf hin, daß allgemeingültige Aussagen nicht zu machen sind und daß sich die verschiedenen Bogenformen auch bezüglich der hier interessierenden Dinge verschieden verhalten. So z. B. ist bei der früher besprochenen Bogenentladung zwischen Wolframelektroden wohl sicher der glühelektrische Effekt allein zu einer Erklärung ausreichend. Wir wollen deshalb im folgenden nur zwei Fälle herausgreifen und etwas ausführlicher behandeln, bei denen Schwierigkeiten für die thermische Theorie gefunden worden sind. Diese Beschränkung dürfte schon dadurch gerechtfertigt sein, daß H. Stolt (20) in einer Untersuchung über rotierende Bogen den ganzen Fragenkomplex und die gesamte, übrigens sehr ausgedehnte einschlägige Literatur bereits mit großer Vollständigkeit und Gründlichkeit besprochen hat; nur bezüglich einiger weniger Punkte können die Ausführungen Stolts im folgenden etwas ergänzt werden.

Wenn als Kathode eines der leichtflüchtigen Metalle, z. B. Quecksilber, Zink u. dgl. dient, liegt es nahe anzunehmen, daß die Temperatur der Kathodenoberfläche — da sie nicht über die Siedetemperatur steigen könne — relativ niedrig sei. Es findet an der Kathode eine lebhafte Verdampfung statt und die der Kathodenoberfläche zugeführte Energie wird also nach dieser Annahme, soweit sie nicht durch Wärmeleitung abfließt, ohne weitere Temperatur-

1) Diss. Amsterdam 1925.

steigerung zur Verdampfung verwendet. Demgemäß findet man in der Literatur die Annahme, die Kathodentemperatur müsse gleich der Siedetemperatur sein (unter dem im Entladungsgefäß herrschenden Druck) und man findet demgemäß Schätzungen derselben, z. B. für Quecksilberbogen zu etwa 100^0. Höhere Temperaturen müssen von diesem Standpunkt aus dann gedeutet werden durch Überhitzungen. Wieweit und unter welchen Bedingungen solche realisierbar sind, ist allerdings kaum anzugeben; die außerordentliche Größe der dem Brennfleck zugeführten Energie, das unstete Umherirren des Brennflecks auf der Kathodenoberfläche und der stoßweise eruptionsartige Ablauf der Verdampfung, scheinen dafür zu sprechen. Auch die Emission eines kontinuierlichen Spektrums im Brennfleck, wie sie zuerst von Stark am Quecksilber bemerkt worden ist, wurde in diesem Sinne gedeutet.

Alles dies ist natürlich wenig befriedigend und macht eine etwas eingehendere Betrachtung notwendig. Zunächst ist da zu bemerken, daß der Begriff der Siedetemperatur an sich im üblichen Sinn recht unbestimmt und auf die Verhältnisse in Vakuumbogen überhaupt nicht mehr anwendbar ist. Eine Flüssigkeit „siedet", wenn der Dampfdruck gleich dem äußeren Druck geworden ist und wenn deshalb die Dampfbildung auch im Innern der Flüssigkeit an Gasblasen ansetzt. Die Konstanz der Siedetemperatur, d. h. die Tatsache, daß man diese Siedetemperatur nicht überschreiten kann, ist dann gewissermaßen nur bedingt durch die starke Vergrößerung der verdampfenden Oberfläche im Vergleich zu den zur Heizung zur Verfügung stehenden Energiemengen. Diese ganze Betrachtungsweise ist also nur auf gewisse spezielle Fälle anwendbar und muß durch eine strengere ersetzt werden. Den Weg dazu hat zuerst Knudsen in seinen bekannten Untersuchungen über Verdampfung und Kondensation gezeigt und ein sehr anschauliches kinetisches Bild des Verdampfungsvorganges gegeben. Nach Knudsen ist die maximal an einer Flüssigkeitsoberfläche verdampfende Substanzmenge zu finden aus der Betrachtung des stationären Gleichgewichtszustandes zwischen Dampf und Kondensat, in dem ebensoviele Moleküle die Flüssigkeit verlassen, wie sich auf ihr niederschlagen und es ist diese letztere Menge aus elementaren gaskinetischen Überlegungen sofort zu berechnen. Man findet so für die maximale Verdampfung bei der Temperatur T der Oberfläche (gr cm^{-2} sec^{-1})

$$D = 43{,}75 \cdot 10^{-1} \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p = \frac{0{,}92}{4} \sqrt{\frac{3R}{M}} \cdot d \cdot \sqrt{T},$$

wo p der Dampfdruck (Dyn/cm^2) bzw. d die Dampfdichte (g cm^{-3}) bei der Temperatur T sind. Für Quecksilber ($M = 200$) findet man speziell

$$D = 6{,}2 \cdot 10^{-4} p/\sqrt{T} = 2{,}6 \cdot 10^2 d \sqrt{T}.$$

D nimmt wegen der sehr raschen Zunahme von p bzw. d mit der Temperatur stark zu. Aus den bis 800^0 reichenden Dampfdruckmessungen von Colardeau und den bis etwa 1400^0 reichenden Dichtebestimmungen von Bender ergibt sich der in Fig. 8 gezeichnete Verlauf von D,

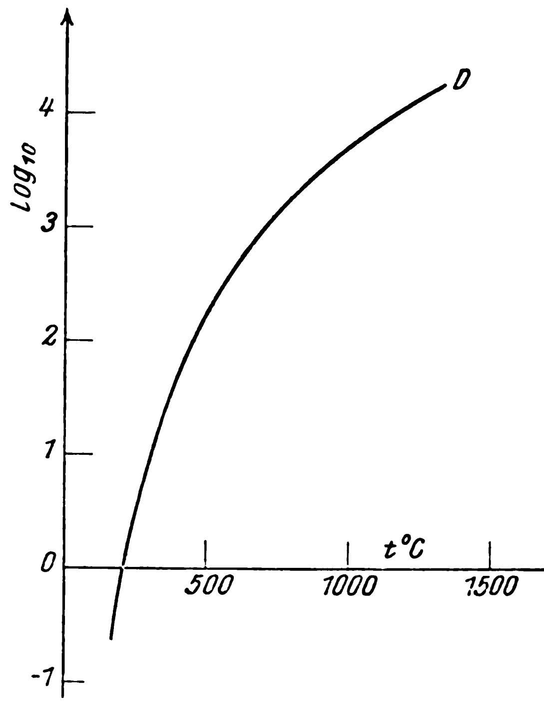


Fig. 8.

Die Verdampfungswärme ist aus den genannten Messungen und den bekannten thermodynamischen Beziehungen dann mit genügender Annäherung punktweise zu berechnen.

Es gilt dies allerdings nur, wenn die verdampfende Oberfläche vollkommen rein ist und es ist D allgemein zu ersetzen durch einen α mal kleineren Wert $\alpha \cdot D$ ($\alpha =$ Verdampfungskoeffizient). Damit ist jeder Oberflächentemperatur eine bestimmte maximale Verdampfung zugeordnet, die dann als wirkliche Verdampfung stattfindet, wenn die verdampfenden Moleküle sofort aus der Umgebung der Flüssigkeitsoberfläche entfernt werden (z. B. durch Kondensation an einer kalten Wand). Ist dies nicht der Fall, sondern liegt über der Flüssigkeit eine Dampfatmosphäre von der Dichte d' und der Temperatur T', wobei d' und T' aus

den geometrischen und thermischen Bedingungen gegeben sind, so findet zugleich mit der Verdampfung eine Wiederkondensation statt, deren Betrag nach derselben Formel zu errechnen ist.

Die Sachlage ist von diesem Standpunkt aus also allgemein die folgende: Wird der Kathodenoberfläche in einer Heizfläche H die Energie E zugeführt und findet, wie dies praktisch wohl stets der Fall sein wird, Verdampfung in merklichem Maß nur von H aus statt, so kann man die Oberflächentemperatur im Prinzip errechnen daraus, daß die zugeführte Energie + Kondensationswärme nicht größer sein kann wie die Summe der Verdampfungswärme $L \cdot \alpha D$ + der durch Leitung in das Innere der Kathode abfließenden Wärmemengen. Da der Brennfleck mit großer Geschwindigkeit auf der Kathodenoberfläche hin und her läuft, wird man vielleicht annehmen können, daß die Dichte der über dem Fleck im Mittel liegenden Dampfatmosphäre nicht größer ist als die der mittleren Temperatur der Kathodenoberfläche zugehörende Dampfdichte; praktisch kommt dies darauf hinaus, daß man die Wiederkondensation gegen die Verdampfung vernachlässigen kann. Andererseits aber wird durch die Bewegung des Brennflecks das Problem ein sehr verwickeltes, da der wärmeleitungstheoretische Teil, wie wir später noch sehen werden, dann äußerst kompliziert zu lösen ist. Prinzipiell aber, und das ist das Wesentliche, wird man nun auf diesem Weg vorgehen können und der Begriff der Siedetemperatur im älteren populären Sinne ist nun ganz aus unseren Betrachtungen verschwunden.

Die Aufgabe wird eine sehr viel einfachere, wenn man nicht die zur Verfügung stehende Heizenergie als den gegebenen Ausgangspunkt wählen muß, sondern wenn man aus experimentellen Bestimmungen die verdampfende Menge benutzen kann. Vernachlässigt man die Wiederkondensation aus dem bereits genannten Grunde, so wäre bei Kenntnis der Brennfleckgröße H, des Verdampfungskoeffizienten α und der Dampfdruckkurve des Kathodenmaterials die Oberflächentemperatur im Brennfleck anzugeben durch die Knudsensche Formel bzw. für $\alpha = 1$ ein oberer Grenzwert dieser Temperatur. Aus den Messungen von Güntherschulze am Quecksilberbogen ergibt sich die verdampfende Menge in $\mathrm{g\,cm^{-2}\,sec^{-1}}$ zu etwa 50. Mit Benutzung der in Fig. 8 bereits berechneten Werte für die Verdampfung ergeben sich daraus für die Oberflächentemperatur T die in Fig. 9 gezeichneten Werte[1]), die weiter zu diskutieren ohne Kenntnis von α noch zwecklos sein würde; immerhin ergibt sich aus ihnen auch für $\alpha = 1$, d. h. also als kleinster Wert, $T = 400^0$ C, der bereits weit über den obengenannten Schätzungen aus der „Siedetemperatur" liegt. Eine Schwierigkeit liegt allerdings auch in dieser direkten Temperaturberechnung aus der Verdampfung

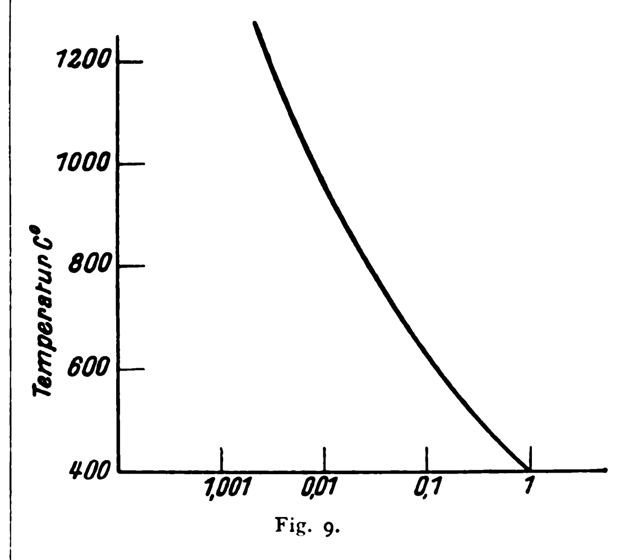


Fig. 9.

insofern, als dabei die Bewegung des Brennflecks nicht berücksichtigt ist und der Zustand als thermisch stationär betrachtet wurde. Man kann sich leicht überlegen, daß man so nicht die Scheitelwerte der Temperatur in den jeweiligen Brennfleckstellen, sondern einen wesentlich tieferen zeitlichen Mittelwert erhält, der dem Vorüberwandern des Brennflecks über die einzelnen Punkte der Kathodenoberfläche entspricht.

Eine anschauliche Demonstration zu diesen Überlegungen kann man in den folgenden Versuchen sehen (Seeliger und Thaer (21)). Benutzt man als Kathode einen Tropfen eines Metalls, etwa in der Anordnung, daß dieser Tropfen auf einem Quarzröhrchen liegt, durch dessen mit demselben Metall erfüllten Hohlraum die Stromzuführung erfolgt, so erhält man zunächst die reguläre Glimmentladung mit dem Kathodendunkelraum, Glimmsaum und negativen Glimmlicht, und zwar auch dann noch, wenn der Tropfen bereits lebhaft kocht und verdampft. Erst bei einer bestimmten Stromstärke schlägt die Glimmentladung in den Bogen um. Herr Schmekel und ich haben diese Versuche neuerdings wieder aufgenommen. Wir konnten nun durch geeignete Vorkehrungen die ganze Charakteristik der Glimm- und der Bogenentladung stabilisieren und haben so kontinuierliche Kurven erhalten, die der in Fig. 5 für den Wolframbogen gezeichneten ganz analog sind. Dieser Befund läßt wohl nur die Deutung zu, daß mit zunehmender Stromdichte die zur Heizung der Kathode zur Verfügung stehende

1) In Abhängigkeit von α.

Energie und damit nach den oben durchgeführten Überlegungen die Temperatur der Kathodenoberfläche stetig zunimmt. Noch nicht hinreichend geklärt sind die einzelnen Phasen der Ausbildung des Brennflecks, mit deren Untersuchung wir eben beschäftigt sind.

Bei dieser Gelegenheit sei noch kurz hingewiesen auf die zuerst von Stark angegebene Tatsache, daß der Brennfleck auf einer Quecksilberkathode ein kontinuierliches Spektrum emittiert. Es wurde verschiedentlich dies als ein Beweis für die Existenz einer hocherhitzten und zugleich noch flüssigen Quecksilberoberfläche angeführt. Spektrale Untersuchungen liegen meines Wissens aber noch nicht vor und müssen jedenfalls noch abgewartet werden, ehe sich Genaueres sagen läßt.

Eine ganz andere Frage, die mit der Wanderung des Fleckes in Verbindung steht, ist natürlich die, wie weit in der kurzen Zeit, während des Vorüberstreichens des Brennflecks über ein Oberflächenelement, überhaupt eine genügende Erhitzung desselben erfolgen kann. Hier scheinen zum Teil tatsächlich noch Schwierigkeiten für die thermische Bogentheorie zu bestehen, und zwar auf Grund von Einwänden, die von Stolt (20, 23) zuerst erhoben worden sind und sich auf Beobachtungen an Bogen mit rotierenden Kathoden beziehen. Der Grundgedanke dieser Versuche ist der, durch rasche Bewegung der Entladungsbasis über die Kathodenoberfläche und Kühlung zu verhindern, daß im Brennfleck hohe Temperatur erreicht wird. Die Argumente für und gegen die Beweiskraft solcher Versuche hat wie gesagt Stolt selbst schon erschöpfend diskutiert. Jedenfalls liegen die Dinge hier nicht so einfach, wie man dies in älteren Versuchen annahm, die geradezu zur Demonstration der These angeführt wurden, daß hohe Kathodentemperatur eine notwendige Bedingung für die Existenz der Bogenentladung sei. Einer dieser Versuche war der, daß es nicht gelingt einen Bogen zu erhalten, wenn die Entladung über die Kathodenfläche rasch hinwegstreicht, daß hingegen ein Hinwegstreichen über die Anode nicht hinderlich ist. Man kann dies in der Tat an einem Bogen zwischen zwei rechtwinklig zu einanderstehenden Kohleelektroden leicht zeigen. Ist die bewegte Kohle (Fig. 10a) Kathode, so wandert der Bogen einfach mit der Kathode mit; ist sie hingegen Anode (Fig. 10b), so bleibt der Bogen an dem fest auf der Kathode sitzenden Brennfleck kleben und zieht sich in die Länge, bis die äußere E.M.K. nicht mehr genügt und die Entladung erlöscht. Derselbe Versuch mit Metallelektroden (z. B. *Cu*) zeigt aber bereits, daß auch bei bewegter Anode der Brennfleck und mit ihm die Entladung relativ zur Kathode wandern können; der Brennfleck ist auf Metallen beweglich. Besonders deutlich zeigt sich dies in dem folgenden Versuche. Zündet man (durch kurzes Zwischenstecken z. B. eines Kohlestabes), einen Bogen am unteren Ende zweier paralleler Elektroden, von denen die eine aus *Cu*, die andere aus Kohle besteht so wird die Entladung durch die aufsteigende Luftströmung nach oben getrieben. Ist z. B. *Cu* Kathode, Kohle Anode

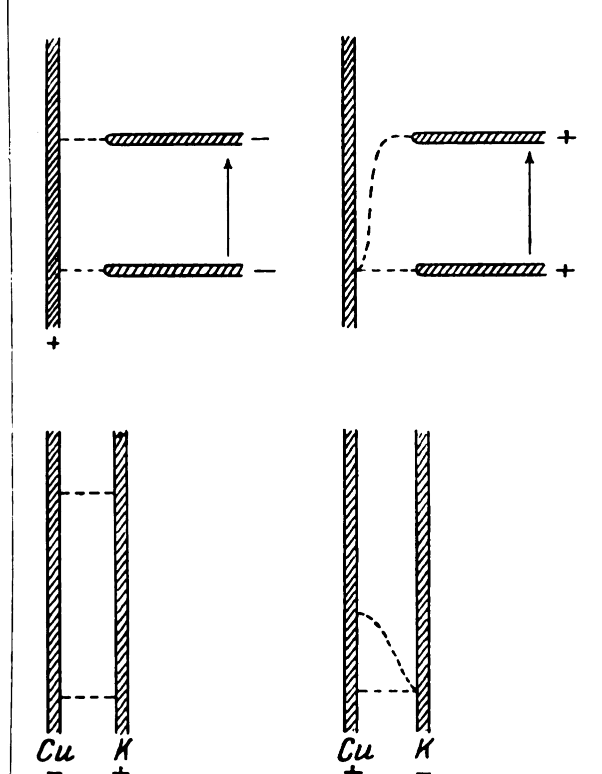


Fig. 10a, b, c und d.

(Fig. 10c), so wandert der Bogen rasch und bis zum Ende der Elektroden nach oben, ist hingegen *Cu* Anode und Kohle Kathode (Fig. 10d), so bleibt er an dieser haften und nur seine Ansatzstelle auf der Anode wandert nach oben, bis seine Länge zu groß wird und er abreißt (Fig. 10c).

Die im Magnetfeld rotierenden Bogen, bei denen Wanderungsgeschwindigkeiten des Fleckes bis zur Größenordnung mehrerer hundert Meter erreicht werden konnten und die Versuche von Stolt an Bogen mit bewegten Kathoden, weisen in dieselbe Richtung.

Eines der überzeugendsten Argumente, die Stolt für seine Behauptungen vorbringt, scheint zu sein, daß bei den kurzen zur Verfügung stehenden Zeiten bei der verfügbaren Energie die Temperatur des Brennflecks überhaupt nicht auf die nach der thermischen Theorie erforder-

liche Höhe gebracht werden könne. Der Beweis benötigt — da die Ansätze der Wärmeleitungstheorie hier ohne Zweifel anwendbar sind — die Kenntnis der Heizzeiten und Heizenergien. Ist d der Durchmesser der Heizfläche und v ihre Lineargeschwindigkeit auf der Kathodenoberfläche, so ist die Heizzeit höchstens gleich $T = d/v$. Ist ferner i die gesamte Entladestromstärke und V der Kathodenfall, so ist die gesamte Heizleistung gegeben durch $i \cdot V$ und die Dichte des in den Brennfleck einfließenden Energiestromes ist $Q = 4\,i\,V/d^2\pi$. Eine obere Grenze für die erreichte Temperatur erhält man, wenn man zunächst die ganze Kathodenoberfläche als Heizfläche betrachtet, d. h. also, wenn man die seitliche Wärmeableitung aus dem Brennfleck vernachlässigt und nur die normal zur Oberfläche ($z = 0$) gerichtete Komponente berücksichtigt. Man findet dann als Lösung der Wärmeleitungsgleichung mit den Randbedingungen

$$u = 0 \text{ für } t = 0; \; u = 0 \text{ für } z = \infty,$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_0 = -Q/\lambda$$

die Oberflächentemperatur zu (λ = Wärmeleitfähigkeit, a^2 = Temperaturleitfähigkeit)

$$u_0 = \frac{2a}{\lambda\sqrt{\pi}} \cdot Q \cdot \sqrt{T} \qquad \text{(a)}$$

oder wenn man die Werte von Q und T einsetzt ($i \cdot V$ in Watt):

$$u_0 = 0{,}344 \cdot \frac{a}{\lambda} \cdot \frac{i \cdot V}{d^{3/2}\, v^{1/2}} \qquad \text{(b)}$$

$i \cdot V$ und v sind aus den Versuchsdaten zu entnehmen, unbekannt ist hingegen d und man sieht, daß u_0 mit abnehmendem d rasch zunimmt; hierin liegt die große Schwierigkeit für die tatsächliche Temperaturberechnung. Zur Abschätzung der durch Gl. b gegebenen Näherung gehen wir am einfachsten zurück auf den bereits S. 35 benutzten Ansatz für eine schmale Heizfläche von der Breite d. Wenn d groß ist gegen $4a^2T$, erhalten wir aus diesem für die Mitte $z = 0$ des Heizstreifens nämlich genau den Wert u_0 der Gl. b, und zwar bereits für Werte von d, die gar nicht so sehr groß zu sein brauchen ($d \sim 2 \cdot 4a^2T$). Das Wesentliche an diesem physikalisch leicht verständlichen Befund ist, daß also eine endliche Begrenzung des Brennflecks wärmeleitungstheoretisch keine große Rolle spielt, solange nur die Heizzeiten genügend klein sind, sondern daß sie dann im wesentlichen nur in die Berechnung der Heizzeit $T = d/v$ eingeht. Die Bedingung $d \gg 4a^2T$ wird dann also zu $4a^2/v \ll 1$ und gilt natürlich nicht nur für die Stoltschen Versuche, sondern in allen Fällen, wo der Brennfleck auf der Kathodenoberfläche rasch herumwandert. Sie ist bereits für Wanderungsgeschwindigkeiten von wenigen cm/sec hinreichend erfüllt, so daß wir also Gl. b als eine jedenfalls recht gute Näherung betrachten können. Ist insbesondere noch die Größe des Brennfleckes proportional der Stromstärke und bezeichnen wir mit j_0 die Stromdichte in Amp/cm², so wird

$$u_0 = 0{,}27 \cdot \frac{a}{\lambda}\, j_0 \cdot \left(\frac{d}{v}\right)^{1/2} \cdot V. \qquad \text{(c)}$$

Es zeigt diese Form noch etwas deutlicher wie a) und b) den Zusammenhang der Temperatur mit j_0 und d. Hingewiesen sei darauf, daß u_0 also trotz der Konstanz der Stromdichte mit der Stromstärke ansteigt.

Die gewöhnlichen Metallbogen sind zur numerischen Rechnung kaum geeignet, da die Voraussetzungen der Wärmeleitungsgleichung wegen der lebhaften Verdampfung nicht mehr erfüllt und die Konstanten a^2 und λ nicht genügend bekannt sind. Rechnet man mit den üblichen Konstanten, so erhält man nach den von Güntherschulze angegebenen Werten für die Stromdichte und Fleckgröße, z. B. für Quecksilber bei einer Wanderungsgeschwindigkeit von 100 m/sec [die nach Dufour (22) durchaus noch nicht einen Höchstwert darstellt] nur Maximaltemperaturen von wenigen hundert Grad. Auf die Beobachtungen von Stolt lassen sich hingegen unsere Ansätze ohne weiteres anwenden. Benutzen wir von den für den Kupferbogen angegebenen Zahlen (20, 23), die mit kleinstem i/Vv, nämlich $i = 0{,}83$ Amp., $v = 80{,}5$ cm, so erhalten wir mit $V \sim 10$ Volt für u_0 die Größenordnung $0{,}4\,d^{3/2}$, also für d-Werte, die nach den Angaben für Hg und Fe plausibel sind ($d \sim 10^{-2}$ cm) nur etwa 400°. Soweit die Analyse der Wärmeleitungsverhältnisse hier Aufschluß geben kann, bestehen demnach die Behauptungen Stolts zu Recht und es scheinen hier also Schwierigkeiten für die thermische Bogentheorie vorzuliegen, die in der Tat der gründlichen weiteren Untersuchung wert sind. Wir sind seit längerer Zeit damit beschäftigt, den ganzen Fragenkomplex systematisch experimentell zu untersuchen[1]). Die einzige Möglichkeit, die Sachlage im Sinne der thermischen Bogentheorie zu verstehen, scheint bisher darin zu liegen, daß der Brennfleck nicht stetig über die Kathodenoberfläche wandert, sondern ruckweise sich verschiebt, sobald die Temperatur zu lebhafter Verdampfung hoch genug geworden ist. Stolt selbst hat zwar diese nächstliegende und bereits von Güntherschulze

1) Dank einer Unterstützung des Elektrotechnischen Vereins Berlin.

erwähnte Deutungsmöglichkeit abgelehnt. Wir haben bisher aber bei miskroskopischer Betrachtung des Brennflecks auf der rotierenden Kathode noch niemals einen ruhig stehenden Fleck beobachten können, sondern haben stets ein flackerndes Hin- und Herfahren in der Drehrichtung gefunden.

Literaturverzeichnis.

1) E. Bräuer, Lichtbogen. Handb. d. Elektr. u. d. Magn. von Graetz, Bd. III, S. 521—596 (1920); A. Hagenbach, Der elektrische Lichtbogen. Handb. d. Radiologie von Marx, Bd. IV, S. 1—282 (II. Aufl., 1924); M. Leblanc fils, L'Arc Électrique, 131 S. (Paris 1922).
2) P. Schönherr, E.T.Z. 1909, S. 365.
3) J. Zenneck, Die Verwertung des Luftstickstoffs mit Hilfe des elektr. Flammenbogens. S. Hirzel (Leipzig) 1911.
4) W. Grotrian, Ann. d. Phys. **47**, 141, 1915.
5) F. Skaupy, D.R.P. 286 753, Vgl. F. Schröter, Zeitschr f. Elektrochemie **24**, 132, 1918.
6) A. Hagenbach u. H. Veillon, Phys. Zeitschr. **11**, 833, 1910; W. G. Cady, Physik. Zeitschr. **14**, 296, 1913.
7) F. Skaupy, Licht u. Lampe 1923, Heft 26.
8) J. Stark, Ann. d. Phys. **12**, 1, 1903.
9) R. Holm, z. B. Phys. Zeitschr. **19**, 548 (§ 7) 1918.
10) G. Holst u. E. Oosterhuis, Phil. Mag. **46**, 1117, 1923.
11) W. Dällenbach, Physik. Zeitschr. **26**, 483, 1925.
12) A. Wehnelt u. A. Jachan, Zeitschr. f. Phys. **31**, 666, 1925.
13) K. T. Compton, Phys. Rev. **21**, 266, 1923.
14) W. Schottky u. J. v. Issendorf, Zeitschr. f. Phys. **26**, 85, 1924.
15) K. T. Compton, Phys. Rev. **21**, 382, 1923. Vgl. auch A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. **31**, 507, 1925.
16) A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. **11**, 74, 1922; **31**, 509, 1925.
17) M. Schenkel u. W. Schottky, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konzerns **2**, 252, 1922; I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. **26**, 731, 1923.
18) H. N. Nagaoka u. G. Sugiura, Jap. Journ. of Phys. **3**, 45, 1924; Jves, Journ. Frankl. Instit. **198**, 4, 1924; S. H. Anderson u. G. G. Kretschmar, Phys. Rev. **26**, 33, 1925.
19) E. Bräuer, Ann. d. Phys. **60**, 95, 1919; vgl. auch Child, Electr. Arcs, S. 164.
20) H. Stolt, Diss. Upsala 1925 (Über die im radialen Magnetfeld rotierenden Bogen usw.).
21) R. Seeliger u. D. Thaer, Ann. d. Phys. **65**, 423, 1921.
22) A. Dufour, Journ. d. Phys. **1**, 109, 1911.
23) H. Stolt, Zeitschr. f. Phys. **26**, 95, 1924; **31**, 240, 1925.

(Eingegangen 14. November 1925.)

Photozelle und Thermoelement.

Eine Bemerkung zur Veröffentlichung des Herrn Dorgelo: „Die photographische Spektralphotometrie"[1].

Von F. Goos und P. P. Koch.

In den zusammenfassenden Bericht des Herrn Dorgelo über photographische Spektralphotometrie hat sich ein sinnstörendes Versehen dadurch eingeschlichen, daß in dem Abschnitt Vd über Mikrophotometer mit Photozellen nur die zeitlich erste Konstruktion eines derartigen Registrierphotometers[1]) besprochen worden ist, während der inzwischen durchgeführten wesentlichen Verbesserungen[2]) keine Erwähnung getan wird. Dadurch wird der Eindruck erweckt, als ob die Photozelle, gegenüber dem Thermoelement, durch ihre Trägheit bedeutend im Nachteil sei, während gerade das Umgekehrte richtig ist. Zur Zeit ist die Trägheit der Photozelle um mindestens eine Zehnerpotenz geringer, als die der besten vorhandenen Thermosäulen. Dies ist auch aus prinzipiellen Gründen nicht anders zu erwarten, da der physikalische Vorgang, auf dem die Wirkung der Photozelle als Lichtmeßorgan beruht, die trägheitslose Auslösung von Photoelektronen ist. Im Gegensatz dazu ist bei der Messung strahlender Energie mit dem Thermoelement maßgebend für die Erreichung des Endzustandes der Ablauf von Temperaturausgleichsvorgängen.

Bei der oben genannten Erstkonstruktion wurden Photozellen nach Elster und Geitel[3]) verwandt, bei denen nur die eine Hälfte der Kugel mit Kaliummetall überzogen war. Die Trägheit dieser Photozellen beruht darauf, daß sich auf dem nichtverspiegelten Teil eine unsichtbare dünne Kaliumhaut bildet, an der beim Belichten gleichfalls Photoeffekte auftreten. Wegen des großen Widerstandes dieser Haut folgt die Ladung der Belichtung nur langsam und dieser Vorgang bedingt die beobachtete Trägheit[4]). Nichtsdestoweniger konnte schon mit diesen ersten Zellen eine Erhöhung der Meßgeschwindigkeit gegenüber dem damals allein vorhandenen Hartmannschen Mikrophotometer um zwei Zehnerpotenzen erreicht und gezeigt werden, daß die mit dem Registrierphotometer erzielten photometrischen Ergebnisse innerhalb der Meßmöglichkeit von etwa 1 Proz. mit den Angaben des Hartmann-Instrumentes übereinstimmten.

Die Mängel der ersten Photozellen wurden sinngemäß durch Einführung von Photozellen unschädlich gemacht, bei denen die ganze Glaskugel bis auf eine kleine Öffnung für den Lichteintritt verspiegelt und mit Kalium überzogen war[5]).

1) H. B. Dorgelo, Physik. Zeitschr. **26**, 756, 1925.

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**, 705, 1912.
2) F. Goos mit Vorbemerkung von P. P. Koch, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **41**, 313, 1921.
3) J. Elster u. H. Geitel, Physik. Zeitschr. **12**, 609, 1911.
4) J. Elster u. H. Geitel, Physik. Zeitschr. **21**, 361, 1920.
5) F. Goos mit Vorbemerkung von P. P. Koch, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **41**, 313, 1921.



Dadurch verschwand die Trägheit so weit, daß nunmehr der Elektrometerfaden bei plötzlichen Belichtungsänderungen innerhalb 1 bis 2 Zehntel Sekunden um 99 Proz. des Endausschlages springt.

Dies veranschaulicht Fig. 1 während Fig. 2 das Verhalten eines Thermoelements neuester Konstruktion von Moll darstellt[1]). Nach dessen Angaben[2]) erreicht seine Apparatur 99 Proz. des Endausschlages in 2 Sekunden. Da der als Abszisse gewählte Zeitmaßstab bei beiden Kurven der gleiche ist, ergibt sich durch einen Blick die beträchtliche Überlegenheit der Photozelle.

An dieser Stelle sei ein weiterer kleiner Irrtum des Herrn Dorgelo berichtigt. Das sehr solide System von Eisenträgern, auf das die Photozellen-Registrierphotometer aufmontiert sind, hat nicht den Zweck die Saite des Elektrometers gegen Erschütterungen zu schützen. In der Tat ist ja das Elektrometer nicht erschütterungsempfindlicher, als ein entsprechendes Galvanometer. Die Aufmontierung auf Eisenträger wurde vielmehr deshalb gewählt, um dem Apparat die besonders für Präzisions-Längenmessungen notwendige Unverschiebbarkeit der einzelnen Bestandteile gegeneinander zu sichern.

Dadurch verliert das Instrument zwar — wenn auch nur scheinbar — an Kompendiosität, dafür wird aber eine Genauigkeit der geometrischen Meßergebnisse erzielt (mittlerer Fehler für Abstandsmessungen von Spektrallinien 0,0001 mm = 0,1 μ), die von keinem anderen

1) Aus Katalog Ther 24 von Kipp u. Zonen. Delft.
2) W. J. H. Moll u. H. C. Burger, Phil. Mag. 50, 618, 1925.

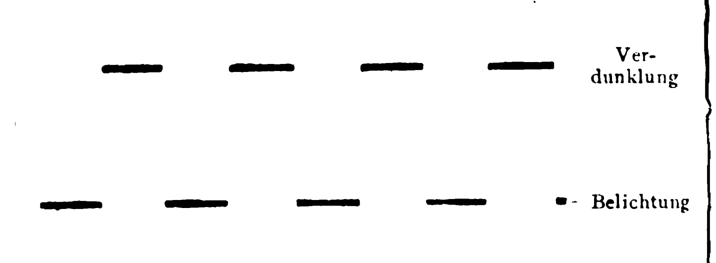


Fig. 1. Einstellungsgeschwindigkeit der Photozelle bei plötzlichen Belichtungsänderungen. Belichtungszeit = Verdunklungszeit = 5″. Infolge des schnellen Springens des Fadens sind die auf- und absteigenden Äste so schmal, daß sie kaum wahrnehmbar sind. Unretouchierte Kopie.

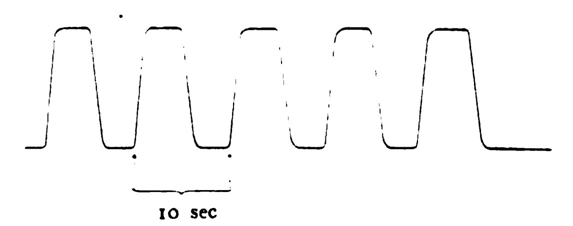


Fig. 2. Verhalten des Thermoelements bei plötzlichen Belichtungsänderungen.

Registrierinstrument bisher auch nur annähernd erreicht worden ist.

Hamburg, Physikalisches Institut d. Universität, 22. Dezember 1925.

(Eingegangen 24. Dezember 1925.)

BESPRECHUNGEN.

A. Schoenflies, Einführung in die analytische Geometrie der Ebene und des Raumes. Bd. XXI der Sammlung: Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen mit besonderer Berücksichtigung der Anwendungsgebiete. Gr. 8°. X u. 304 S. Mit 83 Textfiguren. Berlin, Julius Springer. 1925. M. 15.—, geb. M. 16.50.

Dem Titel entsprechend behandelt das Werk nach einleitenden Bemerkungen, speziell über den Koordinatenbegriff, der Reihe nach: Die Gerade, Linienkoordinaten und Dualität, Doppelverhältnis und Projektivität, homogene Koordinaten, Kegelschnitte, Kollineation und Korrelation in der Ebene; sodann Ebene und Gerade im Raum, Dualität, Flächen 2. Ordnung. Wie der Verfasser im Vorwort betont, kam es ihm besonders darauf an, auf die Bedürfnisse des Lernenden Rücksicht zu nehmen. Diese Absicht erscheint dem Referenten durchaus erreicht. Dem Physiker, der sich aus dem einen oder anderen Grunde eindringender mit analytischer Geometrie beschäftigen will, ist das Werk daher zu empfehlen. Haupt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ehrung: Zu Mitgliedern des bayrischen Maximilianordens für Wissenschaft und Kunst wurden ernannt: der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Berlin Geheimer Regierungsrat Dr. Max Planck und der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität München Geheimer Rat Dr. Wilhelm Wien, sowie der frühere ord. Professor der anorganischen Chemie an der Universität München Geheimer Rat Dr. Richard Willstätter.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Leitzerstr. 48, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 2. Ausgegeben am 4. Februar 1926 27. Jahrgang.

No. 702. Printed in Germany.

INHALT:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 2. | 15. Januar 1926. Redaktionsschluß für No. 4 am 5. Februar 1926. | 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Besprechungen:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Warum kehren sich die für den Lichtbogen gültigen Stabilitätsbedingungen bei Elektronenröhren um?[1])

Von H. Barkhausen.

Zusammenfassung. Lichtbogen und Elektronenröhre verhalten sich bezüglich ihrer Stabilität gegen Gleichstrom (sprunghafte Änderungen) wie gegen Wechselstrom (Selbsterregung von Schwingungen) vollkommen entgegengesetzt. Alle Schaltelemente, die beim Lichtbogen die Stabilität vergrößern (Sprünge oder Schwingungen verhindern), verkleinern sie bei der Röhre (begünstigen dort Sprünge oder Schwingungen) und umgekehrt. Der Unterschied liegt physikalisch darin begründet, daß beim Lichtbogen die Spannungsänderungen durch die Stromänderungen verursacht werden, bei der Röhre umgekehrt die Stromänderungen durch die Spannungsänderungen. Mathematisch läßt sich die dadurch bedingte zeitliche Aufeinanderfolge der Änderungen in Rechnung setzen, indem man dem Lichtbogen eine Induktivität, der Röhre eine Kapazität zuschreibt.

1. Labile Zustände elektrischer Stromsysteme sind zuerst von W. Kaufmann[2]) theoretisch und experimentell untersucht und geklärt worden. Notwendige Bedingung dafür ist das Vorhandensein eines Leiters mit fallender Charakteristik: Spannung e und Strom i müssen bei einem Leiter derart voneinander abhängen, daß bei größerem Strom die dem Strom entgegenwirkende Spannung kleiner wird. Man kann das auch so ausdrücken, daß der sich den Stromänderungen widersetzende Widerstand $\frac{de}{di}$ des Leiters negativ sein muß. Labilität tritt immer ein, wenn

$$-\frac{de}{di} > R_a,$$

d. h. wenn der negative Widerstand des Leiters größer als der äußere Widerstand R_a der Schaltung ist. Dabei ist R_a der Kombinationswiderstand des ganzen Stromsystems gegenüber einer an Stelle des Leiters mit fallender Charakteristik eingeschaltet gedachten EMK.[1]). Bezüglich der Gleichstromstabilität kommt es bei der Bestimmung von R_a nur auf die Ohmschen Widerstände des Stromsystems an. Induktivitäten und Kapazitäten können bei der Berechnung von R_a ganz unberücksichtigt bleiben. Daneben gibt es aber noch eine oder mehrere Wechselstromstabilitäten, wenn das Stromsystem eine oder mehrere Eigenschwingungen besitzt. Für diese ist R_a die Wirkkomponente des Wechselstromwiderstandes, den das ganze Stromsystem gegenüber einer an Stelle des Leiters mit fallender Charakteristik eingeschaltet gedachten Wechselspannung von der Frequenz der Eigenschwingungen besitzt. Für die Schwingungsstabilität spielen alle Induktivitäten und Kapazitäten des Stromsystems natürlich eine erhebliche Rolle.

2. Alle diese Überlegungen sind seit langer Zeit besonders am Lichtbogen experimentell geprüft und richtig befunden worden. Bei Verletzung der Gleichstromstabilität stellt sich

1) Im Auszug vorgetragen auf der 3. Sitzung des Gauvereines Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 18. November 1925 in Halle.

2) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 2, 158, 1900.

1) H. Barkhausen, Das Problem der Schwingungserzeugung. Diss. Göttingen 1907. (Auch als Buch erschienen.) S. 54.

sprunghaft ein anderer Zustand ein. Der brennende Lichtbogen erlischt z. B. ohne irgendeine weitere Ursache, wenn ein parallel geschalteter Widerstand, selbst wenn dieser gar keinen Strom führt, hinreichend weit verkleinert wird[1]). — Bei Verletzung der Schwingungsstabilität tritt die bekannte Selbsterregung von Schwingungen ein, die den Lichtbogen zu einem Wechselstromgenerator von der Frequenz der Eigenschwingung des Schwingungskreises macht. Man muß hierzu parallel zum Lichtbogen eine Kapazität und Induktivität in Reihe schalten, weil dann der Wirkwiderstand R_a für die sich erregende Resonanzfrequenz besonders klein wird.

3. Elektronenröhren können bekanntlich auch eine fallende Charakteristik besitzen, besonders infolge Bildung von Ionen bei schlechtem Vakuum[2]) oder von Sekundärelektronen[3]), und zeigen dann auch ein ganz entsprechend labiles Verhalten sowohl gegenüber Gleichstrom wie gegen Schwingungen. Nur kehrt sich hier die oben genannte Stabilitätsbedingung gerade um! Der Zustand wird labil, sobald

$$-\frac{de}{di} < R_a,$$

d. h. sobald der negative Widerstand der Elektronenröhre kleiner als der wirksame äußere Widerstand R_a des Stromsystems wird. Während man beim Lichtbogen die fallenden Teile der Charakteristik nur unter Anwendung eines hinreichend großen Vorschaltwiderstandes aufnehmen kann, weil sonst der Zustand labil wird, d. h. sich experimentell nicht herstellen läßt, ist dies bei Elektronenröhren nur unter Anwendung eines hinreichend kleinen Vorschaltwiderstandes möglich. Will man mit Elektronenröhren Schwingungen erzeugen, so muß man eine Kapazität C und Induktivität L in Parallelschaltung an die Röhre anlegen, weil dann für die sich erregende Resonanzfrequenz der wirksame Widerstand $R_a = \frac{L}{CR}$ besonders groß wird. — Das Parallelschalten einer Kapazität macht ganz allgemein den Lichtbogen labiler, dagegen die Röhre stabiler, beides weil es den wirksamen Widerstand R_a gegen Wechselstrom verkleinert. Beim Vorschalten einer größeren Induktivität, d. h. beim Erhöhen des Wechselstromwiderstandes gerät umgekehrt die Röhre von selbst in Schwingungen, während ein schwingender, tönender Lichtbogen dadurch gerade umgekehrt zur Ruhe gebracht wird, kurz das experimentell leicht feststellbare Verhalten von Röhre und Lichtbogen ist seinem Wesen nach vollständig entgegengesetzt[1]).

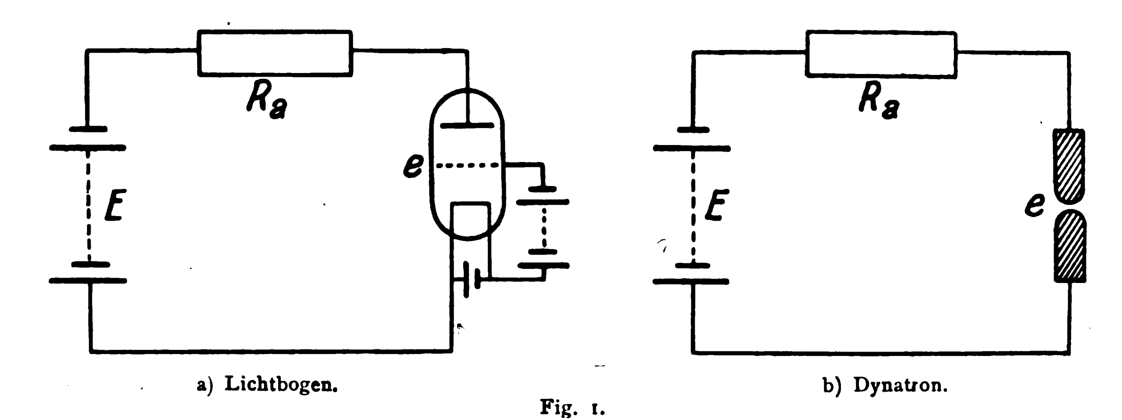
1) H. Barkhausen, Das Problem der Schwingungserzeugung, S. 56; ferner Über labile Zustände elektrischer Systeme, Experimentalvortrag Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 11, 268, 1909.

2) H. Barkhausen, D.R.P. 359965, 1918 u. Jahrb. d. drahtl. Telegr. 18, 402, 1921.

3) A. W. Hull, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 14, 47, 1919.

4. Der physikalische Grund dafür ist für die einfache, in Fig. 1 gezeichnete Schaltung unschwer zu finden. Verkleinert man beim Lichtbogen Fig. 1a den Vorschaltwiderstand R_a, so wird zunächst der Strom $i = \frac{E-e}{R_a}$ größer; dadurch erwärmt sich der Lichtbogen stärker und die Gegenspannung e am Lichtbogen sinkt, und zwar um so mehr, je größer $-\frac{de}{di}$ ist. Dadurch wächst dann der Strom i weiter an, und zwar um so mehr, je kleiner der Vorschaltwiderstand R_a ist. Die weitere Änderung muß also um so größer, der Zustand muß um so labiler werden, je größer $-\frac{de}{di}$ und je kleiner R_a ist. — Verkleinert man dagegen beim Dynatron (Fig. 1b) den Vorschaltwiderstand R_a, so verringert sich dadurch der Spannungsabfall iR_a und es steigt zunächst die Anodenspannung $e = E - iR_a$ an der Röhre. Dadurch bilden sich mehr Sekundärelektronen, die von der Anode zu dem stärker positiven Gitter hinüberfliegen, d. h. der äußere Anodenstrom i sinkt, und zwar um so mehr, je größer $-\frac{di}{de}$ oder je kleiner $-\frac{de}{di}$ ist. Der sinkende Anodenstrom i verringert aber weiter den Spannungsabfall iR_a und erhöht dadurch weiter die Anodenspannung e, und zwar um so mehr, je größer R_a ist. Bei der Röhre muß daher die Änderung um so weiter gehen, der Zustand um so labiler werden, je kleiner $-\frac{de}{di}$ und je größer R_a ist, was ja auch tatsächlich beobachtet wird. Physikalisch liegt der Grund für das ent-

1) H. Rukop sagt in dem Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie von Zenneck u. Rukop, 5. Aufl. 1925, S. 582: „Dieser Unterschied (nämlich in der Stabilitätsbedingung) ist nicht durch Röhre oder Lichtbogen bedingt, sondern lediglich dadurch, daß das Duddelsche Kriterium für einen unverzweigten Kreis gilt, in dem durch L, C, R und den negativen Widerstand der gleiche Strom fließt, während hier positiver und negativer Widerstand in der Schwungradschaltung miteinander verbunden sind (A. W. Hull, H. Rukop[410]))." Das ist sicher nicht richtig. Ohne Zweifel sind lediglich die Eigenschaften der Röhre oder des Lichtbogens, dagegen nicht die Art der Schaltung für die Stabilitätsbedingung maßgebend. Davon kann man sich einfach dadurch überzeugen, daß man Röhre und Lichtbogen in derselben Schaltung untersucht und das oben geschilderte entgegengesetzte Verhalten feststellt.



a) Lichtbogen. b) Dynatron.

Fig. 1.

gegengesetzte Verhalten in der Vertauschung von Ursache und Wirkung. Beim Lichtbogen ist die Stromänderung die Ursache für die Spannungsänderung, bei der Röhre dagegen ist die Spannungsänderung die Ursache für die Stromänderung[1]).

5. Wie läßt sich aber dieser Grund mathematisch formulieren? Ob e eine Funktion von i ist (Lichtbogen), oder i eine Funktion von e (Röhre), ist mathematisch identisch. Es hat schon K. W. Wagner[2]) versucht, die soeben physikalisch betrachteten, aufeinander folgenden Änderungen de und di mathematisch zu formulieren und so ein Stabilitätskriterium zu gewinnen. Er entwickelt beim Lichtbogen $e = e_0 + \frac{de}{di} di$ und erhält so die für den Lichtbogen richtige Bedingung $-\frac{de}{di} > R_a$ für Labilität. Es hat aber schon H. Busch[3]) in einer Anmerkung darauf hingewiesen, daß man dann ebensogut $i = i_0 + \frac{di}{de} di$ entwickeln kann und dann gerade die entgegengesetzte Bedingung $-\frac{de}{di} < R_a$ für Labilität erhält. Man kommt also zu dem Ergebnis, daß man immer nur die Wirkung als Funktion der Ursache entwickeln darf. Das ist recht unbefriedigend, weil man mathematisch die Begriffe Ursache und Wirkung bei einem funktionellen Zusammenhang nicht kennt.

6. Mit dem Begriff von Ursache und Wirkung ist physikalisch notwendig eine zeitliche Aufeinanderfolge verbunden. Es muß stets die Wirkung später eintreten als die Ursache. Bei Lichtbogen ist diese Verspätung der Spannungsänderung gegenüber der Stromänderung unter dem Namen „Lichtbogenhysteresis" bekannt und besonders von H. Th. Simon und seinen Schülern eingehend untersucht worden. Sie läßt sich, wie W. Kaufmann[1]) und E. Riecke[2]) gezeigt haben, mathematisch dadurch einführen, daß man dem Lichtbogen außer einem negativen Widerstand noch eine positive Induktivität zuschreibt. — Die Elektronenröhren werden dagegen im allgemeinen als hysteresisfrei betrachtet. Aber da die Stromänderung erst durch die Spannungsänderung bedingt wird, muß letzten Endes auch hier eine Verspätung, aber dieses Mal der Stromänderungen gegenüber den Spannungsänderungen eintreten, wenn auch nur um die außerordentlich kurze Zeit, die die Elektronen brauchen, um von der Anode zum Gitter hinüber zu fliegen. Diese Verspätung wirkt aber gerade so wie eine (wenn auch sehr kleine) Kapazität der Röhre. Durch Einführen dieser Induktivität beim Lichtbogen und Kapazität bei der Röhre lassen sich in der Tat die entgegengesetzten Stabilitätsbedingungen in beiden Fällen auch streng mathematisch ableiten[3]).

7. Zu diesem Zwecke seien für die in Fig. 2 gezeichnete Schaltung die die Ströme und Spannungen verbindenden Gleichungen aufgestellt.

$$i_1 + i_2 + i_c = 0$$

$$e_c = R_1 i_1 = R_2 i_2 + L\frac{di_2}{dt}$$

$$\frac{i_c}{C} = \frac{de_c}{dt} = R_1\frac{di_1}{dt} = R_2\frac{di_2}{dt} + L\frac{d^2 i_2}{dt^2}$$

Aus diesen folgt die Schwingungsgleichung

$$L\frac{d^2 i_2}{dt^2} + \left(R_2 + \frac{L}{CR_1}\right)\frac{di_2}{dt} + \frac{1}{C}\left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right) i_2 = 0$$

1) H. Barkhausen, Elektronenröhren Bd. II, 115, 1925.

2) K. W. Wagner, Der Lichtbogen als Wechselstromerzeuger. Diss. Göttingen 1910. (Auch als Buch erschienen.) S. 9—11.

3) H. Busch, Stabilität, Labilität und Pendelungen in der Elektrotechnik. Diss. Göttingen 1913. (Auch als Buch erschienen.) S. 7, Anm. 1.

1) W. Kaufmann, l. c.

2) E. Riecke, Nachr. d. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen 1907.

3) Auf die Bedeutung von Induktivität und Kapazität für die Stabilität haben Kaufmann, Wagner und besonders Busch schon früher (l. c.) hingewiesen.

aus der bekanntlich Labilität, ein weiteres Anwachsen des Stromes mit der Zeit folgt, sobald einer der Koeffizienten negativ ist.

Labilität, falls entweder

$$1 + \frac{R_2}{R_1} < 0 \qquad \text{(I)}$$

oder

$$R_2 + \frac{L}{CR_1} < 0. \qquad \text{(II)}$$

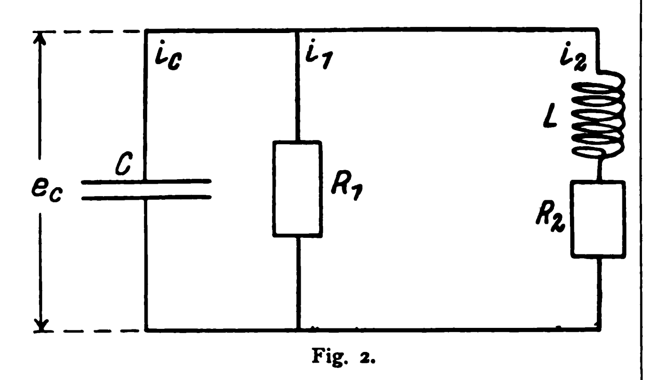


Fig. 2.

Im Falle des Lichtbogens können wir R_2 als seinen negativen Widerstand $\frac{de}{di}$ und L als seine durch die Lichtbogenhysteresis verursachte Selbstinduktion auffassen. R_1 ist dann der äußere Vorschaltwiderstand R_a und C eine etwa parallel geschaltete Kapazität. Es wird dann

$$1 + \frac{\frac{de}{di}}{R_a} < 0 \quad \text{oder} \quad -\frac{de}{di} > R_a, \qquad \text{(I)}$$

$$\frac{de}{di} + \frac{L}{CR_a} < 0 \quad \text{oder} \quad -\frac{de}{di} > \frac{L}{CR_a} \cdot \qquad \text{(II)}$$

(I) ist das Kriterium der Gleichstromstabilität, (II) das der Schwingungsstabilität. Denn $\frac{L}{CR_1}$ stellt den Wechselstromwiderstand des Stromsystems in bezug auf eine an Stelle von R_2 eingeschaltete Wechsel-EMK. von der durch die Gleichung $\omega^2 = \frac{1}{CL}\left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right)$ bestimmten Eigenfrequenz ω dar.

Im Falle der Röhre können wir umgekehrt R_1 als deren negativen Widerstand $\frac{de}{di}$ und C als die durch die Elektronenverzögerung bedingte Kapazität auffassen. R_2 ist dann der äußere Vorschaltwiderstand R_a und L seine Induktivität. Es wird dann

$$1 + \frac{R_a}{\frac{de}{di}} < 0 \quad \text{oder} \quad -\frac{de}{di} < R_a, \qquad \text{(I)}$$

$$R_a + \frac{L}{C\frac{de}{di}} < 0 \quad \text{oder} \quad -\frac{de}{di} < \frac{L}{CR_a}, \qquad \text{(II)}$$

wobei wieder $R_a = R_2$ der bei Gleichstrom allein maßgebende äußere Ohmsche Widerstand und $\frac{L}{CR_2}$ der Wechselstromwiderstand des aus Induktivität und Kapazität in Parallelschaltung bestehenden Schwingungskreises für die Resonanzfrequenz ist. Man sieht, wie so in der Tat in beiden Fällen die entgegengesetzten Bedingungen richtig heraus kommen.

8. Für die Schwingungsstabilität II spielen natürlich das wirksame L des Lichtbogens und das C der Röhre eine bedeutende Rolle. Es ist bekannt, daß die Lichtbogenhysteresis die Frequenz der entstehenden Schwingungen verlangsamt und ganz hohe Frequenzen sich schließlich überhaupt nicht erregen können. Bei der Röhre ist freilich das durch die Zeitdauer der Elektronenbewegungen bewirkte C unter normalen Verhältnissen außerordentlich klein, so daß schon die sehr kleine natürliche Kapazität der Röhre selbst sowie die der Zuleitungen und der etwa darin eingeschalteten Spule wesentlich größer sind und diese, da parallel geschaltet, praktisch überwiegend in die Erscheinung treten.

In der Bedingung I der Gleichstromstabilität kommen dagegen L und C gar nicht vor. Sie können beliebig groß oder klein sein, ohne daß diese Bedingung dadurch irgendwie beeinflußt wird. Und trotzdem ist auch hier das Vorhandensein von L oder C ausschlaggebend für die Stabilität, indem auch hier das Vorzeichen dadurch bestimmt wird[1]).

Natürlich kann man das wirksame L beim Lichtbogen ebenso wie das wirksame C bei der Röhre auf keine Weise durch irgendwelche äußeren Mittel beseitigen oder unwirksam machen und so etwa das Vorzeichen der Stabilitätsbedingungen künstlich umkehren. Denn physikalisch sind ja dies L und C durch die zeitliche Aufeinanderfolge von Strom- und Spannungsschwankungen bedingt, die in dem Wesen der Erscheinungen begründet sind und nur ihrer Größe aber nicht ihrem Wesen nach sich ändern lassen.

1) Es scheint mir nicht unmöglich, daß ähnliche eigentümliche Bedingungen auch bei der Stabilität mechanischer Systeme eintreten können.

Dresden, Institut für Schwachstromtechnik.

(Eingegangen 15. Dezember 1925.)



Das Hangphänomen des Quecksilbers in hochevakuierten Kapillaren.

Von Curt Hagen.

Inhaltsübersicht.

1. Einleitung.

Das in der Hochvakuumtechnik viel gebrauchte Manometer von Mc Leod, welches zur Messung sehr geringer Gasdrucke bis herab zu etwa 10^{-5} mm *Hg* Verwendung findet, gestattet nur dann noch einwandfreie Angaben, wenn das in der Meßkapillare durch Heben des Quecksilberspiegels zusammengedrückte Gasvolumen noch eine gut erkennbare Größe annimmt. Bei weitergeführtem Evakuieren bemerkt man — von einem gewissen Grade der Luftleere an — ein Verschwinden des restlichen Glasbläschens, so daß das Quecksilber die Meßkapillare vollkommen auszufüllen scheint. Senkt man darauffolgend den *Hg*-Spiegel wieder, so zeigt sich die Erscheinung, daß das Quecksilber in der Kapillare solange hängen bleibt, bis sich eine genügend hohe Differenz gegenüber dem Niveau im Vergleichssteigrohr gebildet hat und ein Losreißen der *Hg*-Säule erfolgt. Es läßt sich hierbei, qualitativ genommen, feststellen, daß bei fortschreitender Verdünnung des Gases eine Höhendifferenz von zunehmender Größe erforderlich wird, um das Loslösen der *Hg*-Säule zu bewirken.

Dieses Phänomen findet verschiedentlich Erwähnung in der Literatur[1]), wobei die betreffenden Autoren gleichzeitig darauf hinweisen, daß diese Erscheinung ein Mittel sein kann, eine ungefähre Abschätzung über die Güte des erreichten Vakuums vorzunehmen. So teilt beispielsweise Simon mit, „daß, wenn die *Hg*-Säule bei langsamem Hochgehen und Senken im geschlossenen Volumen bis einige Millimeter Unterdruck hängen bleibt, der Druck kleiner als $1 \cdot 10^{-8}$ mm *Hg* ist".

Diese Angaben sind natürlich nicht von Allgemeingültigkeit für jedes Mc Leod-Manometer, sondern je nach Bauart, Größe der Kompressionskugel, Gestalt der Meßkapillare u. dgl. eine individuelle Eigenschaft dieser Apparate. Eine Untersuchung des Hangphänomens am Mc Leod selbst würde eine Druckmeßvorrichtung erfordern, die einen Meßbereich aufweist, der noch weit unterhalb von den Gasdrucken liegt, bei denen die Erscheinung auftritt. Da aber — von wenigen Ausnahmen abgesehen — bisher keine Vakuummanometer hergestellt sind, die einigermaßen einwandfreie Angaben bei Drucken von 10^{-8} mm *Hg* und darunter liefern, mußte eine andere Möglichkeit geschaffen werden, um das Hangphänomen schon bei Gasdrucken messend zu verfolgen, bei denen die Mc Leodschen Manometer üblicher Konstruktion noch nicht versagen. Dies wird dadurch erreicht, daß man Kapillaren allein verwendet, d. h. „Mc Leods" ohne Kompressionskugel benutzt. Das Hangphänomen tritt dann schon bei Gasdrucken auf, die noch gut meßbar sind.

Das Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen war, die Abhängigkeit des Hangphänomens vom Gasdruck unter verschiedenartigen Versuchsbedingungen zu erforschen.

Im experimentellen Teil wird zunächst die Art der Abhängigkeit der Hanglängen vom Gasdruck bei Verwendung verschieden gestalteter Kapillaren dargestellt. Es folgen dann Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur, der Gasabgabe der Gaswandungen, der Wärmevergangenheit, d. h. der thermischen Vorbehandlung der Kapillaren, auf die Hangkurven und weiterhin Versuche mit Metallaufsatzstücken für die Kapillaren, mit Woodschem Metall als Verdrängungssubstanz und mit Wasserstofffüllung der Apparatur. Auf Grund der Reproduzierbarkeit der Messungen wird zum Schluß die Möglichkeit erörtert, die Hangerscheinung zu einem Meßverfahren auszugestalten.

2. Beschreibung der Apparatur.

Für die nachstehend aufgeführten Versuche wurde die in Fig. 1 skizzierte Apparatur benutzt, deren Hauptbestandteile im folgenden beschrieben werden sollen.

Zur Herstellung des Vorvakuums stand eine von Hand betriebene Zylinderölpumpe (System Geryk) zur Verfügung. Hieran angeschlossen

1) Z. B. bei H. Riegger, Über ein neues Vakuummanometer. Zeitschr. f. techn. Phys. 1, 16, 1920; A. Goetz, Physik u. Technik des Hochvakuums (Vieweg); H. Simon, Ionisationsmanometer. Zeitschr. f. techn. Phys. 6, 221, 1924.



war eine etwa 3 Liter fassende Glaskugel, welche im luftleeren Zustande als sog. Puffervakuum diente. Zur Erzeugung des Hochvakuums war ein Glaspumpenaggregat eingeschaltet, bestehend aus einer Mittel- und Hochvakuumpumpe. Beide im hiesigen Physikinstitut angefertigten Pumpen arbeiten nach dem Quecksilberdampfstrahl- und Diffusionsprinzip. Die Mittelvakuumpumpe ist mit einer doppeltwirkenden Wasserkühlung versehen.

In Verbindung mit den *Hg*-Dampfpumpen stand ein Mc Leod-Vakuummanometer, das zur Messung der geringen Gasdrucke benutzt wurde. Es war in der abgekürzten Form hergestellt, wodurch die oftmals lästige Schlauchverbindung

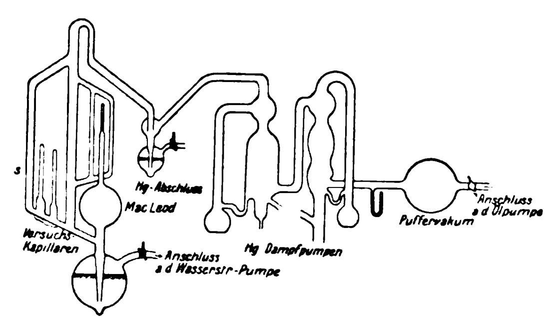


Fig. 1.

zwischen dem *Hg*-Rezipienten und der Meßkugel vermieden wird. Das Auf- und Herunterlassen des Quecksilbers während einer Druckmessung wurde durch einen Dreiwegehahn vorgenommen, der entweder die Verbindung mit der Atmosphäre oder der angeschlossenen Wasserstrahlpumpe freigab. Die Meßkugel des Mc Leod besaß einen Rauminhalt von 320 cm³.

Die zu messende Gasmenge wurde zunächst in eine Kapillare vom Durchmesser $2r = 2{,}11$ mm hineingedrückt und anschließend daran in eine engere Kapillare ($2r = 0{,}77$ mm). Zum Vergleich der Höhenunterschiede der Quecksilberkuppen sind Kapillaren entsprechend gleicher Durchmesser parallel zu den Meßkapillaren hochgeführt worden. Auf der nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz errechneten quadratischen Skala ließen sich Drucke bis zu 10^{-5} mm *Hg* gut ablesen.

Ein seitlich vom Hauptsteigrohr des Mc Leod abzweigendes Nebenrohr (*s*) trug die zur Untersuchung der Hangerscheinung benutzten Glaskapillaren. Somit konnte gleichzeitig eine Füllung der Kapillaren mit Quecksilber und eine Druckmessung vorgenommen werden.

Zur Trennung des Mc Leod nebst Versuchskapillaren vom übrigen Raum der Apparatur diente ein Quecksilberabschluß, der, ähnlich wie es beim Mc Leod beschrieben ist, durch einen Dreiwegehahn betätigt wurde. Durch diesen Abschluß wurde die Verwendung von Glashähnen im Hochvakuumgebiet der Apparatur vermieden. Das Hauptsteigrohr des Mc Leod war bis zu einer Länge von etwa 80 cm hochgeführt worden, um ein Überlaufen des Quecksilbers bei Steighöhen bis zu Atmosphärendruck zu verhindern.

3. Experimenteller Teil.

a) Allgemeine Bemerkungen.

Das in der Apparatur benutzte Quecksilber war durch ein Vakuumdestillationsverfahren von Fremdbestandteilen weitgehend gereinigt; es wurde ebenfalls eine sorgfältige Säuberung aller Glasteile, besonders der Kapillaren, nach den üblichen Reinigungsmethoden vorgenommen.

Für jede der zur Untersuchung der Hangerscheinung benutzten Kapillaren wurde die Depression des Quecksilbers bestimmt. Es soll in diesem Falle unter Depression derjenige Höhenunterschied verstanden werden, welcher zwischen dem *Hg*-Spiegel im Vergleichssteigrohr (Fig. 1, *s*) und dem *Hg*-Meniskus im Moment des Anschlagens im Kapillarscheitel vorhanden ist.

Hängt beim Senken des *Hg*-Spiegels eine *Hg*-Säule in der Kapillare, die bis zum Loslösen eine Länge b besitzt und beträgt die eben beschriebene Kapillarendepression die Größe a, so soll die Streckensumme $a + b$ im folgenden immer mit „Hanglänge“ Hl bezeichnet werden.

Die Grenzen der Druckbereiche, in denen die Hanglängen bestimmt wurden, sind gegeben einmal durch die Reichweite der Meßgenauigkeit des Mc Leod — etwa 10^{-6} mm *Hg* — zum anderen durch diejenige Stelle höheren Drucks, bei der das Hangphänomen verschwindet, was, wie später gezeigt wird, ungefähr bei 10^{-3} mm *Hg* eintritt.

Um den die Messungen störenden Einfluß der Gasabgabe aus den Glaswandungen, welcher besonders bei frisch gepumpter Apparatur vorhanden ist, in genügendem Maße zu vermindern, wurden die Messungen erst nach längerem Evakuieren angestellt. Es wird in einem der folgenden Kapitel gezeigt, daß dieser Einfluß dadurch während der Zeit einer Messung unmerklich geworden ist.

b) Einfluß der Einstellhöhen auf die Hanglängen.

Da bei der Bestimmung der Hanglängen eine gleichzeitige Messung des Gasdrucks ausgeführt wurde, mußte der *Hg*-Spiegel noch um ein Stück über das obere Ende der Kapillare



gehoben werden, um die für das Mc Leod erforderliche Einstellung zu erreichen. Es war nun die Frage zu untersuchen, ob die Hanglänge, welche bei einem konstant gehaltenen Ausgangsdruck ermittelt wird, eine Veränderung erfährt, je nachdem das *Hg*-Niveau im Vergleichssteigrohr eine mehr oder minder große Einstellhöhe besitzt.

Es wurden daher eine Reihe von Messungen ausgeführt, in denen die Hanglängen bei bestimmten Gasdrucken unter Variieren der Einstellhöhen ermittelt wurden.

Es ergab sich aus allen Versuchen eine weitgehende Unabhängigkeit von der Einstellhöhe.

Zur Veranschaulichung diene eine in folgender Tabelle dargestellte Meßreihe, die bei einem Gasdruck von $6{,}2 \cdot 10^{-5}$ mm *Hg* ausgeführt ist.

Einstell-höhe (mm)	Hanglängen (mm)			
	1. Messung	2. Messung	3. Messung	4. Messung
3,0	16,8	17,0	17,2	17,2
90,0	17,1	16,9	17,2	17,0
320,0	17,0	17,4	17,0	17,1

c) Hanglängen in Abhängigkeit vom Druck.

α) Kapillaren abgerundeter Form. Für die Untersuchung des Hangphänomens in seiner Beziehung zum Gasdruck wurde zunächst eine Anzahl von Kapillaren verwendet, deren innerer Durchmesser von 1,0 mm bis 1,8 mm variierte und deren obere Enden Formen aufwiesen, wie

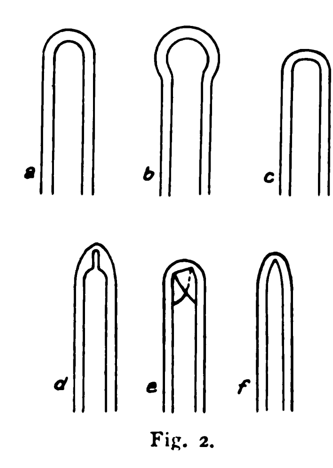


Fig. 2.

in Fig. 2a, b, c angedeutet ist. Die drei Haupttypen waren Halbkugel, Kugel und abgeflachte Kuppel. Zur Veranschaulichung der Abhängigkeit der Hanglängen vom Druck ist in der Fig. 3 eine Hangkurve in ihrer sich für alle Messungen darstellenden charakteristischen Gestalt aufgeführt.

Als Ordinate wurde die im vorhergehenden definierte Hanglänge (in mm) aufgetragen, während die Abszissenwerte die Gasdrucke (in mm *Hg*) angeben. Diese Angaben für den Druck sind für das obere Kurvenstück mit 10^{-5}, für das untere Kurvenstück mit 10^{-4} zu multiplizieren. Die untere Kurve ist als unmittelbare

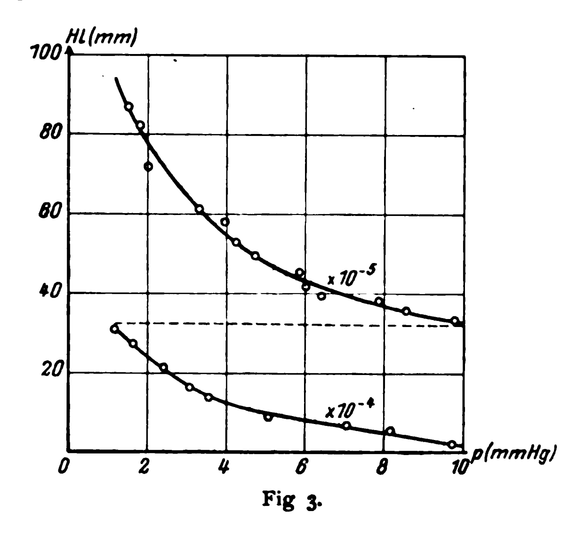


Fig 3.

Fortsetzung der oberen anzusehen und müßte eigentlich um das Zehnfache gedehnt sein, wenn der Maßstab des oberen Kurventeils zugrunde gelegt wird. Letzteres ist aber der besseren Übersicht wegen in den Zeichnungen vermieden worden.

Bei allen Kurven zeigt sich eine anfänglich rasche Abnahme der Hanglängen bei wachsendem Druck, späterhin ein flacherer Kurvenverlauf bis zu einem Grenzdruck, bei dem das Hangphänomen verschwindet.

Alle Messungen wurden mehrfach auf ihre Reproduzierbarkeit nachgeprüft und in den Grenzen der Einstellgenauigkeit bestätigt. Größere Fehler können dann eintreten, wenn die Kapillaren während einer Messung eine Erschütterung erleiden.

Zur Prüfung der Verhältnisse bei Glasröhren größerer lichter Weiten sind Untersuchungen an einer Anzahl „Kapillaren" vorgenommen worden, deren Durchmesser 2 bis 10 mm betrugen. Die Scheitelflächen dieser Röhren hatten ebenfalls abgerundete Formen. Die charakteristische Gestalt der Hangkurven ist auch hier vorhanden.

β) Kapillaren scharfkantiger Formen. Die Hangerscheinung in Kapillaren mit spitzen, scharfkantigen und kegelförmigen oberen Enden soll jetzt behandelt werden.

Es wurden zunächst Kapillaren von den in Fig. 2 d, e, f gezeichneten Formen angefertigt und längere Zeit evakuiert.

Es zeigte sich, daß bei Drucken, die noch sehr viel kleiner als $1 \cdot 10^{-5}$ mm *Hg* waren, ein Haften des Quecksilbers nicht eintrat. Wurden die scharfkantigen Formen jedoch durch Erhitzen nach und nach in mehr abgerundete Formen übergeführt, so wurde die Hangerscheinung in den meßbaren Druckbereichen wieder wahrgenommen.

Zur besseren Klarlegung dieser Verhältnisse wurden im besonderen Kapillaren mit kegelförmigen Enden von bestimmten Öffnungswinkeln untersucht. Aus Kupfer hergestellte kleine Stempel mit der gewünschten Kegelform wurden in die Kapillare eingeführt und zusammen mit dieser solange erhitzt, bis das zähflüssig gewordene Glas sich plastisch um den Kupferstempel legte, welcher nach dem Erkalten leicht wieder entfernt werden konnte. Die gleiche Kapillare wurde nacheinander mit Kegeln verschiedener Öffnungswinkel versehen und untersucht.

Um bei dem erforderlichen mehrmaligen Abtrennen und Wiederanschmelzen der Kapillare eine merkliche Veränderung des inneren Volums und somit auch der in der Spitze zusammengedrückten Gasmenge zu vermeiden, wurde die Kapillare nicht unmittelbar an das Seitenrohr angesetzt, sondern auf eine kleine vertikal stehende Erweiterung von bestimmtem Rauminhalt — dem Zusatzvolum — angeschmolzen.

Die benutzten Kapillaren hatten Durchmesser von 1,2 bis 1,8 mm und eine Länge von etwa 60 bis 80 mm. Aus der Reihe der Messungen sei zur Veranschaulichung das folgende Ergebnis angeführt:

1. Öffnungswinkel $\alpha = 26^{0}$. Das Hangphänomen tritt erst bei Drucken auf, die wesentlich geringer als $1 \cdot 10^{-5}$ mm *Hg* sind, also außerhalb des Meßbereichs des verwendeten Mc Leod-Manometers.

2. $\alpha = 42^{0}$. Die Hangerscheinung setzt etwa bei $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ mm *Hg* ein und gibt bei $1 \cdot 10^{-5}$ mm einen haftenden *Hg*-Faden von 3 mm Länge. (Die Kapillardepression im Scheitel ist nicht mit eingerechnet, da bei spitzen Kapillaren nicht einwandfrei festzustellen.)

3. $\alpha = 68^{0}$. Einsetzen des Hängens bei $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ mm *Hg*. Es findet bei zunehmendem Druck ein anfangs recht starkes Abfallen der Hangkurve statt.

4. $\alpha = 102^{0}$. Ein Abweichen von den Hangkurven der Kapillaren abgerundeter Formen ist nicht zu bemerken.

Ganz ähnlich verhalten sich Kapillaren mit dachförmigen Scheiteln.

γ) Einfluß der Wärmevergangenheit der Kapillaren auf die Hanglängen. Der Schnittpunkt der Hangkurve mit der Abszissenachse sei mit Grenzdruck bezeichnet, d. i. also derjenige Druck, bei dem das Hangphänomen gerade verschwindet. Beim Vergleichen der Hangkurven findet man, daß dieser Grenzdruck bei den verschiedenartigen Kapillaren verschiedene Werte annimmt. Die Gestalt der Hangkurven an sich betrachtet, behält jedoch immer ihr gleichartiges Aussehen.

Eine Ursache für das frühere oder spätere Erreichen des Grenzdruckes liegt, wie schon in der Einleitung erwähnt, in der Menge des in der Kapillare zusammengedrückten Gases. Je größer das Kompressionsvolumen ist, um so später wird der Grenzdruck erreicht.

Wie im folgenden gezeigt werden soll, kann eine weitere Ursache in der Verschiedenheit der Grenzdrucke — wie überhaupt der Hanglängen — in der Eigenart der Versuchsbedingungen liegen, selbst dann, wenn für die Messungen die gleiche Kapillare benutzt wird.

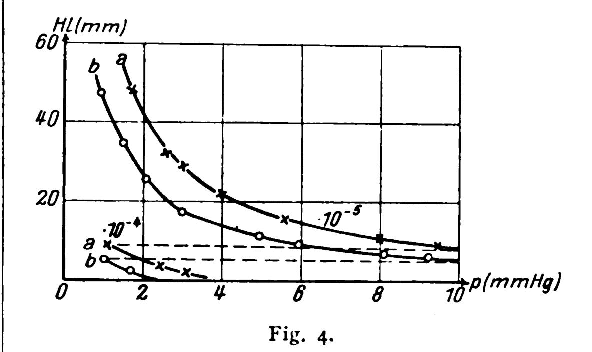


Fig. 4.

Es wurden von mehreren Kapillaren abgerundeter Form die Hangkurven bestimmt und diese auf ihre Reproduzierbarkeit geprüft. Nachdem die Apparatur wieder unter Atmosphärendruck gesetzt war, wurden die Kapillaren durch ein Gebläse längere Zeit schwach erhitzt und darauf durch einen Luftstrom schnell gekühlt. Nach dem Evakuieren wurden alsdann die Hangkurven der in ihrer Gestalt unverändert gebliebenen Kapillaren von neuem aufgenommen. Es zeigte sich eine teilweise recht merkliche Abweichung der neuen Messungen von den zuerst aufgenommenen. In Fig. 4 sind zwei solcher Meßreihen dargestellt, von denen die mit a bezeichnete vor dem Erhitzen, die mit b bezeichnete nach dem Erhitzen der gleichen Kapillare aufgenommen wurde.

In dem dargestellten Beispiel liegt die nach dem Erhitzen ermittelte Kurve unterhalb der ursprünglichen; dies ist jedoch nicht immer der Fall, vielmehr trat auch oft die entgegengesetzte Erscheinung auf.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die sog. Wärmevergangenheit des Glases eine ge-

wisse Rolle spielt, wobei nach F. Eckert[1]) Änderungen der Gestaltselastizität und molekulare Umlagerungen im Glase auftreten, die vermutlich ihrerseits wieder von Einfluß auf die Hanglängen sind.

d) Die Gasabgabe der Glaswandungen im Vakuum.

Eine von atmosphärischen Drucken bis zum Hochvakuum leergepumpte Glasapparatur zeigt die bekannte und leicht zu beobachtende Erscheinung, daß bei völlig luftdichtem Abschluß eine mehr oder weniger schnelle Verschlechterung des Vakuums mit der Zeit eintritt.

Der Grund der Gasdruckzunahme liegt in der Eigenschaft der im Glas okkludierten Gasmenge, allmählich aus ersterem herauszudiffundieren. Eine wesentliche Herabminderung dieses Effekts wird durch Erwärmen der Glasteile während des Evakuierens erzielt. Es wird dies Verfahren im allgemeinen nicht auf alle Glasteile anwendbar sein, da besonders bei Anschmelzstellen die Gefahr des Zerspringens vorhanden ist.

In Hinsicht darauf, daß die bei gewöhnlicher Temperatur evakuierte Apparatur gewissermaßen als Gasquelle wirkt, liegt die Frage nahe, inwieweit die Bestimmung der Hanglängen durch diese dauernde Druckveränderung eine Beeinflussung erfährt. Zur experimentellen Klarlegung dieses Einflusses wurde folgendes Verfahren angewandt:

Eine Versuchskapillare, die genau so wie bei der Hanglängenmessung auf ein Seitenrohr aufgesetzt war, wurde bis zu einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg evakuiert und die zu diesem Gasdruck gehörende Hanglänge festgestellt. Das Senken des Hg-Spiegels nach der Messung geschah aber nur soweit, daß eine Verbindung des Kapillarvolums mit dem übrigen Raum der Apparatur nicht eintrat und ein Druckausgleich somit nicht möglich war. In zeitlichen Abständen von je 5 Minuten wurden die Hanglängen von neuem bestimmt, wobei der Kapillarabschluß immer erhalten blieb.

Das Ergebnis der vielfach wiederholten Versuche war eine von Messung zu Messung abnehmende Hanglänge.

Die nach einmaligem Evakuieren aufgenommenen Werte lassen zunächst nur auf das Vorhandensein des Freiwerdens von Gas aus den Glaswandungen schließen. Um zu ermitteln, ob eine Erschöpfung der Gasquelle bei längerem Pumpen eintritt, wurde die Kapillare jedesmal, nachdem eine gewisse Anzahl von Messungen aufgenommen war, durch ein kurzes Senken des abschließenden Quecksilbers mit den in Betrieb gehaltenen Pumpen verbunden und dadurch in der Kapillare wieder ein höherer Grad der Luftleere hergestellt. Nach erfolgtem neuerlichen Abschluß wurde eine weitere Meßreihe, erstreckt

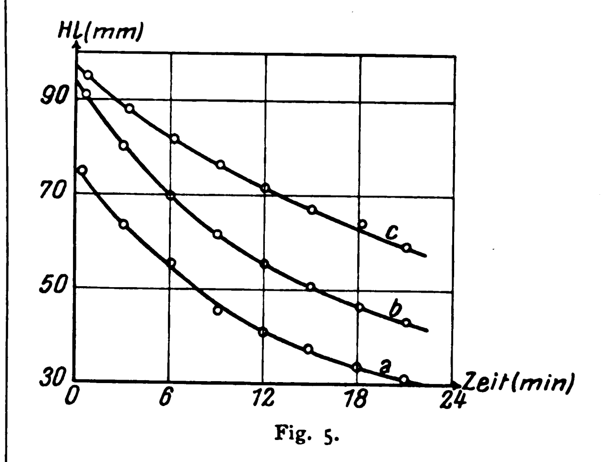


Fig. 5.

über ein bestimmtes Zeitintervall, aufgenommen und dann das angegebene Verfahren mehrmals wiederholt.

Nach diesem Verfahren sind die in Fig. 5 dargestellten drei Meßreihen aufgenommen, wobei Kurve a bei erstmaligem, Kurve b und c beim

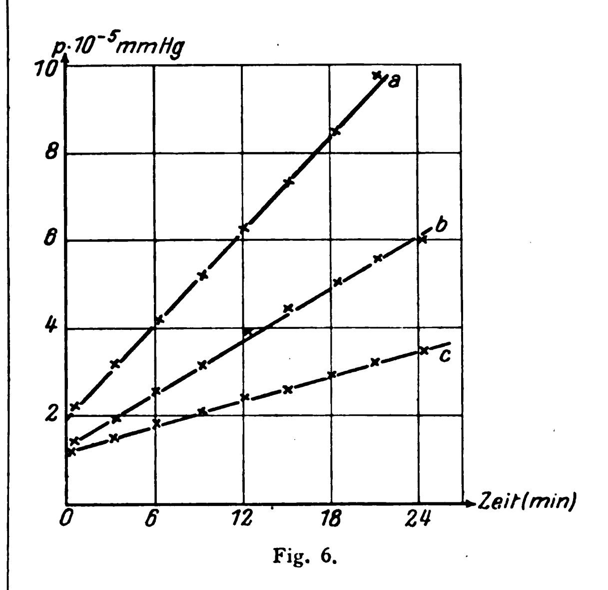


Fig. 6.

zweiten bzw. dritten Evakuieren erhalten wurden. Aus einer vorher aufgenommenen Hangkurve für die bei der Messung benutzten Kapillare konnte der zu den betreffenden Hanglängen in Fig. 5 gehörende Druck bestimmt und in ein zweites Diagramm (Fig 6) eingetragen werden. Es zeigt sich, daß die Abhängigkeit zwischen Druck und Zeit für die hier betrachteten Vakua durch eine Gerade dargestellt wird. Die Steil-

1) F. Eckert, Über die physikalischen Eigenschaften der Gläser. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 20, 93—275, 1923.

heit dieser Geraden nimmt bei fortschreitender Anzahl der oben beschriebenen Evakuierungsprozesse ab. Man ersieht hieraus, daß die Ergiebigkeit der Gasquelle, definiert als die in der Zeiteinheit hervorgebrachte Gasmenge, sich bei längerem Pumpen vermindert.

Aus diesem speziellen hier angeführten Beispiel läßt sich eine überschlägliche Berechnung anstellen, welchen Einfluß die Gasabgabe während einer Messung auf die Bestimmung der Hanglängen ausübt. Es sei angenommen, daß während einer Messung die sehr hochbemessene Zeit von 1 Minute verstreicht. Als Anfangsdruck möge $3 \cdot 10^{-5}$ mm Hg gemessen sein. Aus den Kurven *a*, *b* und *c* der Fig. 6 ist zu entnehmen, daß dieser auf die Werte $3,3 \cdot 10^{-5}$ bzw. $3,2 \cdot 10^{-5}$ und $3,1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg in 1 Minute gestiegen ist. Ein Vergleich mit der vorher ermittelten Hangkurve zeigt nun, daß sich statt des richtigen Hanglängenwertes von 65,0 mm Hanglängen von 61,0 bzw. 62,5 und 64,0 einstellen. In diesem Beispiel würde der prozentuale Fehler beim ersten Evakuieren 6 Proz., beim zweiten und dritten Mal 4 Proz. bzw. 1,5 Proz. betragen. Es ist hieraus zu ersehen, daß ein merklicher Einfluß des abgegebenen Gases auf die Veränderung der Hanglängen während einer Messung dann nicht vorhanden ist, wenn die Dauer des Pumpens nicht allzu kurze Zeit beträgt. Eine Korrektion der Hanglängenwerte ist somit nicht nötig.

Es zeigte sich ferner aus den Messungen, daß die Gasabgabe bei Drucken, die mehr als 10^{-3} mm Hg betrugen, sehr gering wird.

e) Während des Evakuierens ausgeheizte Kapillaren.

Nach der Untersuchung der Gasabgabe aus dem Glas der nicht erhitzten Kapillaren, soll jetzt das Verhalten des Hangphänomens in dem Falle dargelegt werden, wo die Versuchskapillaren während des Evakuierens durch stärkeres Erhitzen zu einem Teil von der anhaftenden Gashaut befreit worden waren. Die Apparatur wurde zunächst bis zum Hochvakuum entgast und die Versuchskapillare darauf durch ein Handgebläse vorsichtig während einiger Minuten bis kurz vor dem Erweichungspunkt des Glases erhitzt. Nach der Abkühlung bis auf Zimmertemperatur begann die Bestimmung der Hanglängen. Für die Messungen wurde das schon im vorigen Kapitel beschriebene Verfahren verwendet, d. h. es wurde das in der Kapillare befindliche Quecksilber nach jeder Messung nur soweit gesenkt, daß ein Kommunizieren des Kapillarraumes mit dem übrigen Raum der Apparatur nicht möglich war.

Aus der Reihe der aufgenommenen Messungen sind in Fig. 7a und b zwei für diese Versuche typische Punktfolgen aufgeführt, die sich über ein Zeitintervall von etwa 30 Minuten erstrecken. Ordinaten sind hier die von fünf zu fünf Minuten bestimmten Hanglängen.

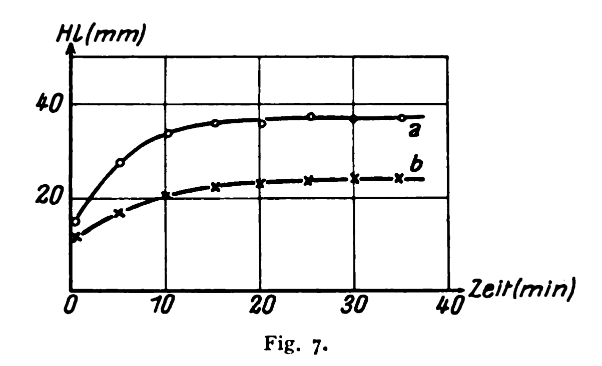


Fig. 7.

Das anfängliche Anwachsen der Kurven ist damit zu erklären, daß die vorher durch Erhitzen teilweise entgaste Innenfläche der Kapillare nunmehr im abgekühlten Zustande von neuem die Fähigkeit der Sorption erhalten hat. Durch das teilweise Hineindiffundieren der in der Kapillare abgeschlossenen Gasmenge in die Glaswandung wird eine Druckverminderung hervorgerufen, die ihrerseits ein Anwachsen der Hanglängen zur Folge hat. Je nach dem Grade der anfänglichen Entgasung der Glasfläche wird ein mehr oder minder starker Anstieg der Hanglängen zu bemerken sein.

Bei diesen Untersuchungen ergibt sich somit, daß die im Vakuum ausgeheizten Kapillaren durch ihre Fähigkeit der Gasbindung im kalten Zustande bei den Messungen einen geringeren Druck vortäuschen können, als dieser in Wirklichkeit beträgt.

f) Temperatureinfluß auf die Hanglängen.

Die Ermittlung der Hanglängen bei den vorhergehend beschriebenen Untersuchungen wurde immer bei Zimmertemperatur ausgeführt. Es war nun eine weitere Aufgabe, festzustellen, in welchem Maße sich ein Einfluß auf die Werte der Hanglängen bei den Temperaturen bemerkbar macht, die noch keine Loslösung der im Glas absorbierten Gase bewirken oder gar eine innere Umwandlung des Glases hervorrufen, wie dies ja bei höheren Temperaturen eintreten kann.

Die in Betracht kommenden Wärmegrade lagen bei diesen Versuchen ungefähr zwischen 20^0 und 70^0 C. Für die Erwärmung der Kapillaren wurde die in Fig. 8 angedeutete Anordnung benutzt. Die Versuchskapillare war mit einem Glasrohr als Heizmantel umgeben; durch

zwei Schlauchverbindungen war ein Wassergefäß angeschlossen, welches von außen geheizt werden konnte. Der sich ausbildende Konvektionsstrom zirkulierte im Heizmantel von oben nach unten bei gleichzeitiger Erwärmung der Kapillare. Zur

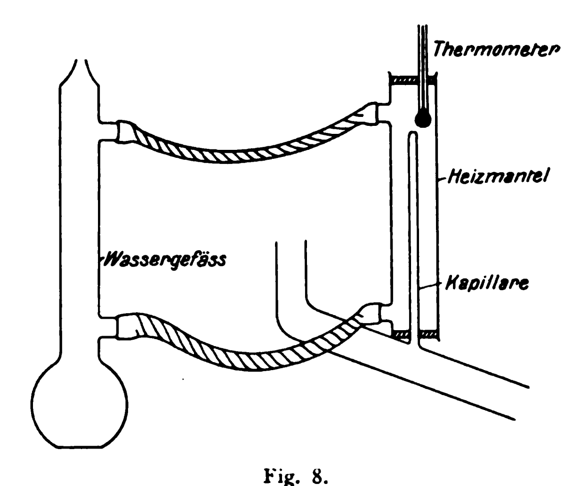


Fig. 8.

Messung der Temperatur diente ein im oberen Ende des Heizmantels eingeführtes Thermometer.

Die Ausführung der Messungen geschah jedesmal nach vorhergehendem längeren Erwärmen der Kapillare unter gleichzeitigem Evakuieren. Das Aufsteigen des Quecksilbers wurde

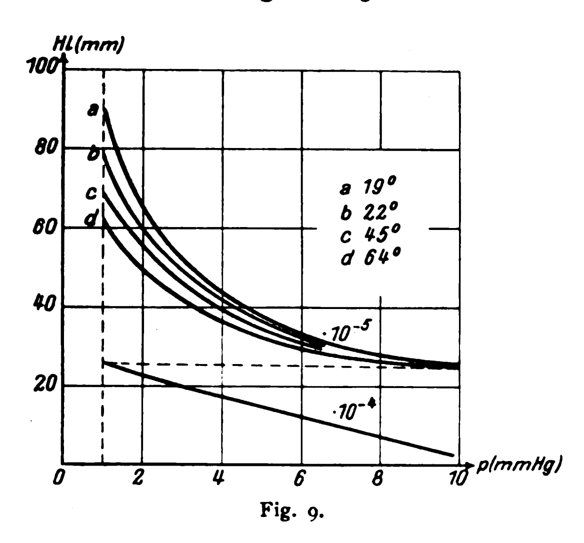


Fig. 9.

mit geringer Geschwindigkeit ausgeführt, um eine Erwärmung des Meniskus auf die jeweilig eingestellte Temperatur zu ermöglichen.

Die mit verschiedenen Kapillaren (Durchmesser von 1,0—1,8 mm) ausgeführten Versuche zeigten gute Reproduzierbarkeit und ergaben einen merklichen Temperatureinfluß bei niedrigen Drucken und höheren Wärmegraden. In Fig. 9 sind vier Hangkurven der gleichen Kapillare bei vier verschiedenen Temperaturen (19°, 32°, 45° und 64° C) gezeichnet. Bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mm *Hg* ist zwischen Kurve *a* und Kurve *d* bei einem Temperaturunterschied von 45° C eine Hanglängendifferenz von etwa 30 mm vorhanden, was einer Abweichung von 33 Proz. entspricht. Bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg* dagegen ist der Unterschied der Hanglängenwerte und somit auch die prozentuale Abweichung fast unmerklich.

Man ersieht hieraus, daß die in praxi vorkommenden Temperaturschwankungen einen ins Gewicht fallenden Einfluß auf die Hanglängenwerte kaum ausüben, wenn die Methode nicht in sehr niedrige Druckgebiete hinein verfolgt wird.

g) Kapillaren mit innerer Siegellackbedeckung.

Die Untersuchung des Hangphänomens wurde auf die Fälle erstreckt, bei denen die Grenzflächen, zwischen denen die Adhäsion wirkte, aus Glas und Quecksilber gebildet wurden. Es sollen nun Versuche beschrieben werden, die nach Ersetzen einer dieser Grenzschichten durch eine solche von anderer Substanz vorgenommen wurden. Die Grenzschichten bestanden aus:

Quecksilber—Siegellack,
Quecksilber—Eisen,
Quecksilber—Quecksilber,
Woodsches Metall—Glas.

Für die erste Untersuchung mit den Grenzflächen *Hg* und Siegellack wurden Kapillaren von 2,0 bis 2,7 mm Durchmesser und abgerundeten Formen verwendet. Der Siegellack wurde in pulverisierter Form und geringer Menge in die trockene, gut gereinigte Kapillare eingeführt und deren geschlossenes Ende alsdann unter fortgesetztem Drehen langsam erwärmt. Der weiche Siegellack setzte sich an der Glasfläche in Form eines dünnen haubenartigen Überzugs fest, der, von der Kapillarspitze an gerechnet, etwa 5 bis 10 mm herabreichte. Die geringe Schichtdicke, welche nach Beendigung der Versuche zu ungefähr 0,2 mm bestimmt wurde, erlaubte bei seitlicher Beleuchtung eine Beobachtung des Umrisses des *Hg*-Meniskus und dadurch auch das Ablesen von Hanglängen geringer Größe.

Die aus diesen Versuchen gewonnenen Kurven zeigen allgemein die gleiche charakteristische Gestalt wie die sonstigen Hangkurven.

In einigen Fällen wurde eine Abweichung von folgender Art wahrgenommen: Nach Unterschreiten des Grenzdrucks, bei dem das Hangphänomen gerade auftritt, blieb der *Hg*-Faden in der Versuchskapillare nach dem Senken des *Hg*-Spiegels bis zu einer gewissen Länge hängen

und riß dann an einer von Messung zu Messung verschiedenen Stelle unterhalb der Kapillarspitze ab. Die Ansicht, daß etwaige kleine Inhomogenitäten der Siegellackschicht einen Einfluß ausgeübt hätten, führte dazu, den Siegellack vorsichtig zu erwärmen und — nach dem Erkalten des letzteren — die Messungen von neuem auszuführen. Hierbei zeigte sich, daß es in allen Fällen möglich war, die normale Hangerscheinung wieder herbeizuführen.

h) Kapillaren mit Aufsatzstücken aus Eisen.

Durch das Anbringen von eisernen Aufsatzstücken auf die oberen geöffneten Kapillarenden war eine Hanguntersuchung zwischen den Grenzschichten *Hg*—Eisen möglich. Das in Fig. 10a

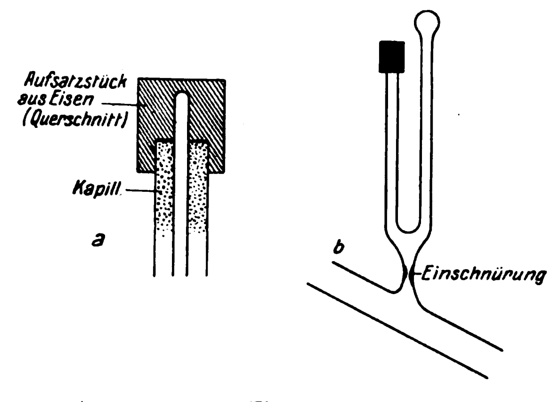


Fig. 10.

abgebildete zylindrische Aufsatzstück besaß einen Bohrkanal, der den gleichen Querschnitt wie die Kapillare hatte und eine Verlängerung der letzteren bildete. Die Eisenhütchen wurden mit weißem Siegellack luftdicht auf die Kapillare gekittet. Die Luftdichtigkeit dieser Ansatzstellen wurde bei evakuierter Apparatur besonders geprüft und bestätigt gefunden. Für die Feststellung derjenigen Hanglängen, die sich wegen der Aufsatzstücke der unmittelbaren Beobachtung entzogen, gelangte die in Fig. 10b skizzierte Anordnung zur Verwendung.

Ein kleines mit Einschnürungsstelle versehenes Glasrohr war mit zwei U-förmig angeordneten Kapillaren verbunden. Die eine für die Hangmessungen bestimmte Kapillare trug einen Eisenaufsatz, während die andere Vergleichskapillare am oberen Ende zu einer kleinen Kugel erweitert war. Durch diese Anordnung wurde erreicht, daß der in der einen Kapillare herunterfallende *Hg*-Faden ein Hochschnellen des Quecksilbers im Vergleichsrohr verursachte. Es ergab sich aus den Versuchen, die mit Kapillaren ohne Eisenhütchen ausgeführt wurden, daß der Reaktionsstoß im Vergleichsrohr noch dann wahrzunehmen war, wenn der *Hg*-Faden beim Loslösen vom Kapillarenscheitel aus etwa 2 mm Höhe herabfiel.

Die in der Folge unter Verwendung von Eisenaufsatzstücken angestellten Versuche ergaben nun, daß die Hangerscheinung selbst bei Drucken, die weit unterhalb von $1 \cdot 10^{-6}$ mm *Hg* lagen, ausblieb.

Wurden daraufhin einige der Eisenhütchen in ähnlicher Weise, wie im vorigen Kapitel beschrieben ist, mit einem inneren Siegellacküberzug versehen, so trat bei den neuerlich aufgenommenen Versuchen das Hangphänomen in normaler Weise wieder auf.

i) Kapillarenaufsatzstücke aus Kupfer und Messing.

Es gelangte eine Anzahl von Aufsatzstücken aus amalgambildenden Metallen (bzw. Legierungen) zur Untersuchung. Man hat in diesem Falle zwei gleichartige Grenzflächen, nämlich *Hg*—*Hg*. Die Formen und Maße dieser Metallhütchen waren ganz ähnlich dem in Fig. 10a abgebildeten Eisenhütchen. Bei der Herstellung der inneren Amalgamschicht wurde folgendermaßen verfahren: Das Metallhütchen wurde zunächst mit Ausnahme des Bohrkanals mit einem Paraffinüberzug versehen; darauf wurde die Kanalwandung mit verdünnter Salpetersäure angeätzt und schließlich durch Verreiben einer kleinen Quecksilbermenge eine zusammenhängende Amalgamschicht hergestellt. Nachdem der Paraffinüberzug, der ein Anätzen bzw. Amalgamieren der übrigen Stellen verhindern sollte, entfernt war, konnte durch Aufkitten des Metallhütchens auf das obere ebene Ende der Glaskapillare eine luftdichte Verbindung hergestellt werden. Die Anordnung zwischen Versuchs- und Vergleichskapillare war die gleiche wie in Fig. 10b.

Neben den beschriebenen Metallaufsätzen wurde noch eine Ganzmetallkapillare aus Kupfer angefertigt und in der beschriebenen Weise mit einer inneren Amalgamschicht versehen.

Die vielfach wiederholten Versuche zeigten, daß das Hangphänomen in den meßbaren Druckbereichen (bis 10^{-5} mm *Hg*) gänzlich ausblieb. Wurde jedoch das Vakuum durch sehr langes Pumpen erhöht, so trat die Erscheinung in vollem Maße wieder auf.

Es sei noch erwähnt, daß einige der Metallaufsätze nach der Messung aufgeschnitten wurden zwecks Feststellung einer fehlerfreien Amalgamschicht. Dies konnte in allen Fällen bestätigt werden.

k) Versuche mit Woodschem Metall.

Infolge der Eigenschaft einiger Metalllegierungen, schon bei mäßig hohen Temperaturen flüssig zu werden, war eine Möglichkeit gegeben, das bei den Messungen in der Versuchskapillare benutzte Quecksilber durch eine derartige Legierung zu ersetzen und somit eine andersartige Grenzschicht zu schaffen. Im vorliegenden Falle wurde die bekannte Woodsche Legierung angewandt, deren Schmelzpunkt zu etwa 68° C bestimmt wurde. Um das Metall im flüssigen Zustand zu erhalten, war es erforderlich, die Versuchskapillare nebst dem angeschlossenen Gefäß mit dem darin befindlichen Metall in ein Wärmebad zu tauchen. Dies wurde in der Weise ausgeführt, wie es in Fig. 11

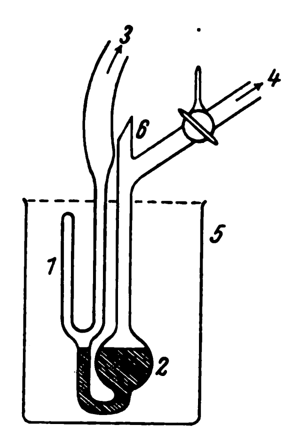


Fig. 11.

dargestellt ist. Die Versuchskapillare (1) steht einmal durch das Rohr (3) in Verbindung mit den Hochvakuumpumpen, zum andern mit dem kugelförmigen Behälter mit Woodschem Metall (2). Durch Betätigen des Dreiweghahns kann die flüssige Legierung entweder in die Kapillare gedrückt oder wieder zurückgezogen werden, je nachdem die Verbindung mit der äußeren Luft oder der Wasserstrahlpumpe freigegeben wird. Die ganze Anordnung ist mit einem Wassergefäß (5) umgeben, welches von außen angeheizt wird.

Durch einen Hg-Abschluß konnte das Mc Leod und die Versuchskapillare von der übrigen Apparatur getrennt werden.

Das leicht oxydierende Woodsche Metall wurde zunächst von der Oxydhaut befreit und im festen Zustande in das geöffnete Ansatzrohr (Fig. 11) gebracht. Nach dem Zuschmelzen desselben wurde die Apparatur evakuiert und das Wasserbad auf die Temperatur von etwa 75—80° C erwärmt, wodurch das Woodsche Metall zum Schmelzen gebracht wurde.

Nach fortgesetztem längeren Evakuieren bis zu Drucken, die weit unterhalb des Meßbereichs vom Mc Leod lagen, wurden die Hangversuche angestellt, wobei in keinem Falle ein Haften des Woodschen Metalls in der Kapillare festgestellt werden konnte.

l) Wasserstoffüllung der Apparatur.

Es verbleibt noch die Klarlegung der Frage, in welchem Maße ein Einfluß auf das Hangphänomen gegeben ist, falls die in der Kapillare zusammengedrückte Luft durch ein Gas von anderer Beschaffenheit ersetzt wird.

Wegen seines von Luft stark abweichenden Molekulargewichts wurde Wasserstoff zur Füllung der Apparatur verwendet. Um die in ihrer ursprünglichen Anordnung (Fig. 1) benutzte Apparatur in allen Teilen gut mit H_2-Gas zu durchsetzen, wurde diese zunächst bis zum Hochvakuum entgast und darauf der Wasserstoff langsam eingeleitet, bis der Druck wieder auf etwa 1 Atmosphäre gestiegen war. Nach erneutem Evakuieren konnte jedesmal eine Meßreihe von einer Anzahl der auf dem Seitenrohr angebrachten Kapillaren aufgenommen werden. Vor jeder der mehrfach wiederholten Hanglängenmessungen wurde die Apparatur in der beschriebenen Weise von neuem mit Wasserstoff gefüllt. Von den benutzten Kapillaren wurde vor und nach den Versuchen mit Wasserstoff je eine Hangkurve bei Luftfüllung bestimmt und diese mit den bei H_2-Füllung ermittelten verglichen.

Das Ergebnis dieser Versuche war, daß ein merklicher Einfluß auf die Größe der Hanglängen nicht besteht und sich die Hangkurven für Luft- und H_2-Füllung identisch erwiesen.

Zur Veranschaulichung dieser Tatsache ist in Fig. 12 eine Reihe von Meßpunkten darge-

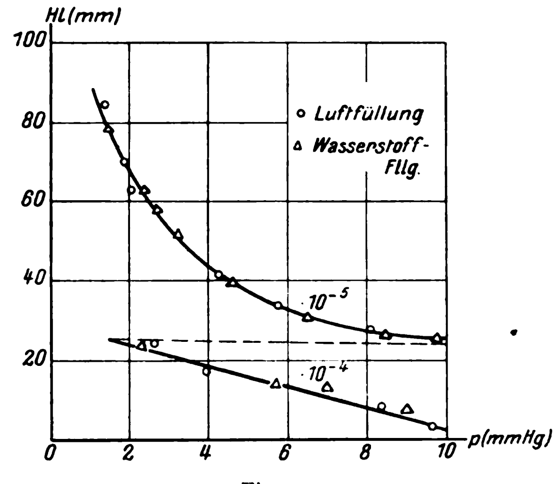


Fig. 12.

stellt, von denen die mit einem Kreis bezeichneten bei Luftfüllung, die mit einem Dreieck markierten bei Wasserstoffüllung bestimmt worden sind. Hieraus ist zu ersehen, daß beide Meßreihen der gleichen Hangkurve zugeordnet werden können.

m) Das Hangphänomen als Vakuumkriterium.

Bei den normal behandelten Glaskapillaren abgerundeter Formen hat es sich gezeigt, daß die Reproduzierbarkeit der Messungen in ausreichender Weise gewährleistet ist. Es besteht damit die Möglichkeit, die Hangerscheinung für bestimmte Druckgebiete als Meßmethode heranzuziehen und sie an die Stelle des Mc Leod oder anderer Meßvorrichtungen zu setzen. Es sollen im folgenden einige Eigenarten erörtert werden, die sich bei der Verwendung dieses Vakuumkriteriums ergeben würden.

Die Anordnung der Kapillare, mit der die Bestimmung der Hanglängen vorgenommen werden soll, ist natürlich in anderer Weise auszuführen, wie es bei den beschriebenen Untersuchungen geschehen ist, beispielsweise derart, wie in Fig. 13 angedeutet sei.

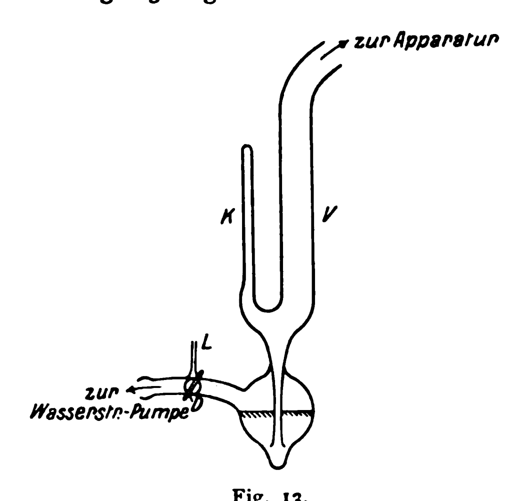


Fig. 13.

Von der Apparatur ist ein weites Vergleichssteigrohr (V) abgezweigt und parallel zu der Meßkapillare (K) heruntergeführt. Ein von dieser U-förmigen Anordnung nach unten gehendes Rohr mündet in einen Quecksilberglasbehälter. Das Heben und Senken des Quecksilbers geschieht, wie dies vorhergehend schon mehrfach beschrieben ist, durch einen seitlich am Glasbehälter angebrachten Dreiwegehahn (D), der zum Heben des Hg-Spiegels durch das kleine Kapillarrohr (L) Luft einströmen läßt, bzw. durch Herstellung einer Verbindung mit der angeschlossenen Wasserstrahlpumpe ein Senken des Quecksilbers bewirkt. Bei dieser Anordnung würde die zur Füllung der Kapillare und des Vergleichssteigrohrs benötigte Quecksilbermenge wesentlich geringer sein, als die für ein Mc Leod benutzte. Die Ausführung einer Messung kann in geringer Zeit erfolgen, da beim Heben des Hg-Spiegels bis zum Berühren des oberen Kapillarendes eine genau zu regulierende Einstellhöhe im Vergleichsrohr nicht erforderlich ist, wie in Kap. 3b dargelegt wurde.

Die Feststellung der Hanglängen steht der Ablesemöglichkeit der oft recht geringen Höhendifferenz zwischen dem Hg-Meniskus der Meß- und Vergleichskapillare im Mc Leod-Manometer nicht nach, zumal noch der Umstand bemerkenswert ist, daß die Höhenunterschiede bei abnehmendem Druck im Mc Leod kleiner, die Hanglängen dagegen unter gleichen Verhältnissen größer werden.

Erschwerend für die Anwendung der Hangmethode als Vakuumkriterium ist zunächst die Eigenschaft, daß jede Kapillare empirisch geeicht werden muß. Die Ausführung der Eichung einer solchen Kapillare braucht nicht unbedingt an dem Orte zu erfolgen, wo die Kapillare Verwendung finden soll, sondern kann unabhängig hiervon in Verbindung mit der Eichvorrichtung (Mc Leod usw.) vor sich gehen. Beim Einbau in die Apparatur ist nur zur Vermeidung von Meßfehlern darauf zu achten, daß die Kapillare keine Veränderung ihres inneren Volums erleidet oder am oberen Ende stark erwärmt wird. Der Meßbereich der Hangmethode ist auf Druckintervalle festgelegt, deren Schranken einmal durch den Grenzdruck, zum andern durch die Reichweite der Meßvorrichtung, die zur Eichung benutzt wird, gegeben sind.

Eine Extrapolation der Hangkurve nach der Seite der Gasdrucke hin, die wesentlich unterhalb 10^{-5} mm Hg liegen, hat sich praktisch nicht als durchführbar erwiesen, da der in der Kapillare haftengebliebene Hg-Faden sich bei diesen Drucken oft nicht von der Spitze loslöst, sondern an irgendeiner Stelle unterhalb derselben auseinanderreißt.

4. Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung einer mit Hangphänomen bezeichneten Adhäsionserscheinung des Quecksilbers in hochvakuierten Kapillaren.

Es wird zunächst eine zur Hauptsache aus Vakuumpumpen und einem Mc Leod-Manometer bestehende Apparatur beschrieben, die gestattet, gleichzeitig den Gasdruck und die als Kriterium

der Adhäsionskräfte dienende Hanglänge des Quecksilbers zu bestimmen.

Die an Kapillaren verschiedener Durchmesser festgestellte Gesetzmäßigkeit zwischen dem Gasdruck und der Länge der haftenden *Hg*-Säule drückt sich in einer für alle Messungen charakteristischen Kurvengestalt (Hangkurve) aus. Bei Drucken von der Größenordnung 10^{-3} mm *Hg* verschwindet das Hangphänomen.

Weitere Ergebnisse von den Untersuchungen, welche unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden, sind folgende:

Bei Verwendung von Kapillaren spitzer oder scharfkantiger Gestalt ihrer Scheitelflächen tritt kein Hängen des Quecksilbers auf.

Die Hangkurven der gleichen Kapillare weisen allgemein eine Verschiedenheit in der Lage zum Koordinatensystem auf, falls die Kapillare vor jeder Meßreihe eine besondere thermische Vorbehandlung erfährt. (Wärmevergangenheit des Glases).

Die im Hochvakuum auftretende Gasabgabe der Glaswandungen erwies sich bei der kurzen Dauer jeder Hanglängenbestimmung als wenig störend. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß bei Kapillaren, welche während des Evakuierens erhitzt wurden, das Einsetzen des Hangphänomens schon bei verhältnismäßig höheren Drucken erfolgte.

Durch Anbringen einer Heizvorrichtung wurden Hangkurven der gleichen Kapillaren bei verschiedenen mäßig hohen Temperaturen aufgenommen. Der Kurvenverlauf wird bei steigender Temperatur flacher. Besonders merklich ist dies in Gebieten niedriger Drucke.

In einem weiteren Versuche wird das Hangphänomen zwischen einer an der Innenfläche der Kapillare befindlichen Siegellackschicht und dem Quecksilber dargelegt. Die hierbei ermittelten Hangkurven zeigen nur quantitative, aber keine grundsätzlichen Abweichungen in bezug auf die normalen Kurven.

Kapillaren mit eisernen Aufsatzstücken, versehen mit gleichkalibrigen Bohrkanälen, lassen das Hangphänomen selbst im höchsten Vakuum vermissen.

Bei Verwendung ähnlicher Aufsatzstücke aus amalgambildenden Metallen (Kupfer, Messing) haftet das Quecksilber erst — dann aber in vollem Maße — bei Drucken, die weit geringer als 10^{-5} mm *Hg* (Meßgrenze des Mc Leod) sind.

Messungen, die bei Wasserstofffüllung der Apparatur angestellt wurden, ergaben Hangkurven, die mit denjenigen bei Luftfüllung aufgenommenen identisch waren.

Statt des Quecksilbers wurde Woodsches Metall als Verdrängungsflüssigkeit eingeführt. Eine Hangerscheinung konnte nicht festgestellt werden.

Den Abschluß des experimentellen Teils bildet eine Erörterung über die Anwendungsmöglichkeit des Hangphänomens für Meßzwecke, da sich die Hanglängenbestimmung als gut reproduzierbar erweist. —

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. H. G. Möller im Phys. Institut der Hamb. Universität ausgeführt.

Dem Direktor, Herrn Prof. Dr. P. P. Koch, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. G. Möller, bin ich für die freundliche Unterstützung und wissenschaftliche Anregung wie auch für manchen wertvollen Rat zu größtem Danke verpflichtet.

Der Heinrich Hertz-Gesellschaft, die zur Durchführung der Untersuchungen Mittel zur Verfügung stellte, sei ebenfalls an dieser Stelle gedankt.

Hamburg, Institut für angew. Physik der Hamb. Universität, Dezember 1925.

(Eingegangen 2. Dezember 1925.)

Über Glimmentladung: Wirkung eines äußeren metallischen Mantels.

Von St. Procopiu.

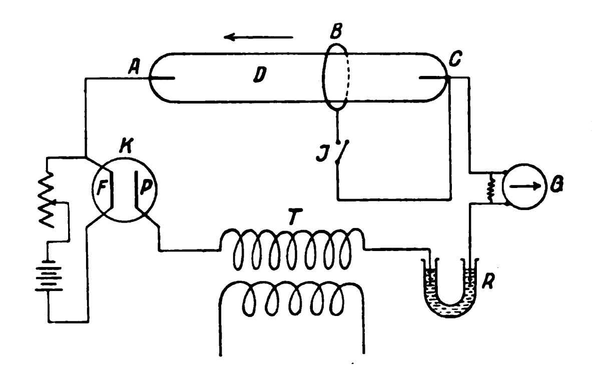
Während einiger Versuche, die unternommen waren, um den Einfluß einer schwingenden Entladung des dunklen Raumes einer Glimmentladung zu untersuchen, habe ich festgestellt, daß die Glimmentladung geändert wird, selbst wenn das Entladungsrohr nur von wenigen Drahtwindungen umgeben ist, die mit einem Ende geerdet sind und ohne daß ein Strom durch diese Windungen geht.

Der Zweck dieser Mitteilung ist, die Veränderungen darzulegen, welche die Glimmentladung zeigt, wenn ein äußerer metallischer Mantel mit einer der Elektroden der Entladungsröhre in Verbindung ist.

Versuchsanordnung. Die nachfolgende Figur zeigt die für diese Versuche verwendete Anordnung. Ein Wechselstromtransformator T gestattet die Abnahme einer Spannung von 400 bis 700 Volt und 50 Perioden. Ein Pol des Transformators ist an die Platte eines Kenotrons K gelegt, dessen Glühdraht F in Verbindung mit der Anode der Entladungsröhre D ist. Der andere Pol ist über einen Wasserwiderstand R, ein Galvanometer von mäßiger Empfindlichkeit ($6 \cdot 10^{-7}$ Amp/m) G mit der Kathode C der Entladungsröhre verbunden. Die Entladungsröhre ist aus Glas, hat eine



Länge von 45 cm und der Druck in ihrem Innern ist etwa 0,3 mm Quecksilber. Die Stärke des Glimmstroms und das Aussehen der positiven Säule ändert sich, wenn der Heizstrom des Kenotrons verändert wird. Man kann so leicht feststellen, wie die Entfernung zwischen den Schichten wechselt, oder die positive Säule gegen die Kathode oder gegen die Anode vorschreitet, wenn die Stärke des Glimmstroms abnimmt oder zunimmt.



Außerhalb der Entladungsröhre befindet sich ein metallischer Ring (Mantel) B, welcher längs der Röhre verschoben und mit einer der Elektroden (in der Figur mit der Kathode), durch den Kontakt I in Verbindung gesetzt werden kann.

Beobachtungen. 1. Bei Anwendung einer Spannung von 420 bis 550 Volt erhält man eine beständige Glimmentladung mit einer Stromstärke von etwa 10^{-5} bis 10^{-3} Amp. Wenn jetzt der Schalter I, welcher den Ring von der Kathode trennt, geschlossen wird, hört die Entladung sofort auf.

Diese Erscheinung tritt ein, wenn der metallische Ring sich in der Nähe des dunklen Raumes oder der ersten 2—3 Schichten der positiven Säule befindet; wenn sich der Ring in der Richtung der positiven Säule mehr gegen die Anode zu befindet, vermindert die Verbindung des Ringes mit der Kathode nur den Entladungsstrom, ohne ihn gänzlich zu unterbrechen. Wenn aber der Ring sich in der Nähe des kathodischen Glimmlichtes befindet, neben der Kathode, dann ist der Entladungsstrom, ein wenig, um etwa $^1/_{20}$ seines Wertes, vergrößert.

Hinzuzufügen ist noch, daß das Aufhören der Glimmentladung nicht endgültig ist, wenn der metallische Mantel in Verbindung mit der Kathode ist, sondern daß von Zeit zu Zeit, nach einigen Zehntel Sekunden, ein Leuchten in der Röhre und ein kurzer und schwacher Ausschlag des Galvanometers den Anfang einer Entladung anzeigt. Wenn die Entladungsspannung 550 Volt überschreitet, unterbricht das Anschließen des Mantels an die Kathode den Strom nicht, sondern verkleinert ihn nur.

2. Wenn der metallische Mantel in Verbindung mit der Anode gebracht wird, ist der Entladungsstrom vergrößert, wenn auch diese Vergrößerung schwach ist. Die Wirkung ist charakteristisch, wenn die angewandte Spannung etwas unter dem nötigen Entladungspotential liegt; die Entladung, die bis dahin nicht einsetzte, wird auf einmal sichtbar.

3. Diese Versuche sind ähnlich denen von Dunoyer und Toulon[1]) über den Einfluß eines äußeren metallischen Mantels auf den Quecksilberbogen und lassen eine ähnliche Erklärung zu. Im Innern der Entladungsröhre und in der Nähe der Glaswand befindet sich eine Gasschicht in neutralem Zustand oder schwach negativ elektrisiert (siehe Holms Versuche[2])); diese Schicht hält die ankommenden Elektronen von der Wand ab. Wenn außerhalb der Entladungsröhre sich ein negativ geladener metallischer Mantel befindet, wird sich die Wand der Glasröhre im Innern positiv laden. Diese positive Ladung der inneren Wand zieht die den Glimmstrom unterhaltenden Elektronen an, so daß der Glimmstrom unterbrochen ist. Je größer die Stärke des Glimmstromes ist, desto mehr muß der Mantel gegen die positive Säule verschoben werden, damit die Entladung unterbrochen wird.

Eine vollständige Erklärung muß noch Rücksicht nehmen auf das Vorhandensein der positiven Ionen, ihre Diffusion, und die Leitfähigkeit der Glaswand[3]).

1) L. Dunoyer u. P. Toulon, Journ. de Phys. **5**, 257 u. 289, 1924.

2) R. Holm, Physik. Zeitschr. **25**, 529, 1924; siehe auch Holm, Physik. Zeitschr. **15**, 241, 1914; E. Gehrcke, Ann. d. Phys. **15**, 509, 1904.

3) Eine ähnliche Erscheinungen behandelnde Arbeit von Günther Schulze (Zeitschr. f. Phys. **31**, 606, 1925), auf die mich Herr Prof. Harms brieflich aufmerksam machte, habe ich leider nicht berücksichtigen können, da die Bibliothek des Laboratoriums diese Zeitschrift nicht besitzt.

Jassy (Rumänien), Laboratorium für Elektrizität der Universität, November 1925.

(Eingegangen 27. November 1925.)

Kernimpuls und Atombau.

Von J. Kudar.

1. Ersatzmodell der Neigungstheorie.

Bei dem magneto-optischen Modell der „Neigungstheorie“ nimmt man bekanntlich an, daß die magneto-mechanische Anomalie, die z. B. auch im Einstein- de Haas-Effekt zum Ausdruck kommt, durch den Atomrumpf verursacht wird. Da das Leuchtelektron ein normales magnetisches Moment hat, kann das resultierende magnetische Moment des Atoms verschiedene Anomalie aufweisen, je nachdem der Rumpfimpuls und das Impulsmoment des Leuchtelektrons zueinander verschieden geneigt sind. Den normalen Zeeman-Effekt ruft eine anomale Larmorpräzession hervor, deren Umlaufsfrequenz durch das Verhältnis des resultierenden magnetischen Momentes zum Impulsmoment des Atoms bestimmt ist.

Ein umlaufendes Elektron hat das Impulsmoment:

$$\mathfrak{P} = m\overline{[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]}$$

und das magnetische Moment:

$$\mathfrak{M} = -\frac{e}{2c}\overline{[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]},$$

worin der Querstrich bedeutet, daß man über die Umlaufsperiode zu mitteln hat. $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{P}$ sind parallel und ihr Quotient ist

$$\frac{|\mathfrak{M}|}{|\mathfrak{P}|} = \frac{e}{2mc},$$

woraus folgt:

$$|\mathfrak{M}| = \frac{eh}{4\pi mc}k,$$

wenn man

$$|\mathfrak{P}| = \frac{h}{2\pi}k$$

setzt. D. h. die Magnetonenzahl $|\mu|$ von $\mathfrak{M}$ ist der Quantenzahl von $\mathfrak{P}$ gleich:

$$\frac{\mu}{k} = 1.$$

Das äußere Magnetfeld wirkt auf das Elektron mit dem Drehmoment:

$$\mathfrak{D} = [\mathfrak{M}\mathfrak{H}]. \qquad (1)$$

Dementsprechend wird $\mathfrak{P}$ um $\mathfrak{H}$ eine Präzession mit einer Winkelgeschwindigkeit $\mathfrak{u}$ beschreiben. Nach bekannten Sätzen der Mechanik gilt:

$$\mathfrak{D} = \frac{d\mathfrak{P}}{dt} = [\mathfrak{u}\mathfrak{P}]. \qquad (2)$$

$\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{u}$ sind parallel; wenn auch $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{P}$ parallel sind, so folgt aus (1) und (2) die Frequenz der Larmorpräzession:

$$\omega = \frac{|\mathfrak{u}|}{2\pi} = \frac{|\mathfrak{M}|}{|\mathfrak{P}|}\frac{H}{2\pi},$$

also

$$\omega = g\omega_0,$$

worin $\omega_0 = \frac{eH}{4\pi mc}$ die normale Larmorfrequenz und $g = \frac{\mu}{k}$ das Verhältnis der Magnetonenzahl zur Quantenzahl bezeichnet.

In Hinsicht auf das Folgende betrachten wir das Impulsvektorgerüst der Neigungstheorie[1]).

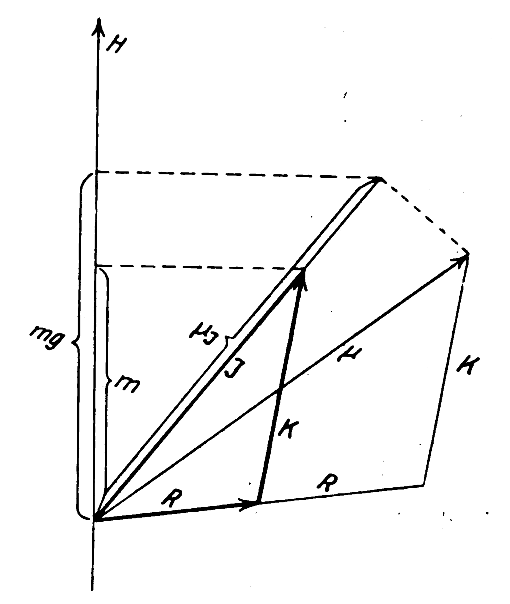


Fig. 1.

Es seien (in der Landéschen Bezeichnung) K die Quantenzahl des Leuchtelektrons, R die des Rumpfimpulses; die Vektorsumme dieser beiden ist J die innere Quantenzahl. Man nimmt als eine unerklärliche Tatsache an, daß die Magnetonenzahl des Rumpfes $2R$ ist, während die des Leuchtelektrons seinen normalen Wert hat, also gleich K ist. Die resultierenden Momente des Atoms stellt Fig. 1 dar.

J und μ sind im allgemeinen verschieden gerichtet und beschreiben eine Präzession umeinander. Da die Richtung von J bei Abwesenheit äußerer Störung unveränderlich ist, werden sich R, K und μ um J drehen. Das über die Periode dieser inneren Präzession gemittelte magnetische Moment wird μ_J, also die Projektion von μ auf die J-Richtung sein. Bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes beschreibt J

1) Die folgende Behandlung weicht von der üblichen etwas ab; vgl. E. Back u. A. Landé, Zeeman-Effekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, S. 43, Berlin 1925; A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, S. 628, 4. Aufl. 1924.

eine Larmorpräzession um die Feldrichtung mit der Umlaufsfrequenz

$$\omega = g\,\omega_0,$$

worin

$$g = \frac{\mu_J}{J}.$$

Nach Fig. 1 ist:

$$\mu_J = J + R\cos(RJ) = J + \frac{J^2 + R^2 - K^2}{2J},$$

also

$$g = 1 + \frac{J^2 + R^2 - K^2}{2J^2}.$$

Daraus folgt die Landésche g-Formel nach einer Integration von $J - \frac{1}{2}$ bis $J + \frac{1}{2}$.

Es gibt wichtige Argumente, die der Realität dieses magneto-optischen Modells widersprechen. Die neueren Untersuchungen trachten die magneto-mechanische Anomalie aus einem zweideutigen quantentheoretischen Verhalten des Leuchtelektrons zu erklären[1]). Nach Pauli sind nicht nur die höherquantigen abgeschlossenen Schalen impulsfrei und magnetonfrei, sondern muß dasselbe auch für die K-Schale, also für das Heliumatom gelten.

2. Impulsmoment des Atomkernes und das Heliumproblem.

In der Atommechanik nimmt man im allgemeinen stillschweigend an, daß der Kern auf die Elektronen nur mit der Coulombschen Kraft wirkt und eventuelle andere Wechselwirkungen zwischen Atomkern und Elektronen merklich nicht auftreten.

W. Braunbek[2]) hat auf die Möglichkeit hingewiesen, den Einstein-de Haas-Effekt durch Annahme rotierender Atomkerne deuten zu können. Nämlich das magnetische Moment des Kernes können wir im Verhältnis zum magnetischen Moment der Elektronen nach dem Zusammenhang:

$$\mathfrak{M} = \frac{e}{2mc}\,\mathfrak{P}$$

vernachlässigen, wenn die Impulsmomente des Kernes und der Elektronen von gleicher Größenordnung sind.

Braunbek nimmt an, daß der Kern ein einquantiges Impulsmoment hat. Schätzen wir ab, wie große Rotationsfrequenz diese Annahme z. B. für das Heliumatom fordert. Ersetzen wir den Heliumkern durch einen Rotator, dessen Masse gleich der des Heliumkernes ist; der Radius der Kreisbahn sei von der Größenordnung des Kernradius ($r \sim 10^{-13}$ cm). Aus der Quantenbedingung

$$m_{He}\, r^2 \frac{d\varphi}{dt} = \frac{h}{2\pi}$$

folgt für die Frequenz des Rotators:

$$\nu \sim 10^{22}.$$

Diese Frequenz liegt jenseits der Grenze des Gebietes der härtesten γ-Strahlen. Mit Rücksicht auf die Stabilität des Heliumkernes ist es sehr verständlich, daß die Umlaufsfrequenzen im Heliumkern mindestens solcher Größenordnung seien. Im Falle der höheren Atome bekommt man für ν einen beträchtlich kleineren Betrag.

Hat der Atomkern tatsächlich ein Impulsmoment von der Größenordnung des Elementarquantums, so würden dadurch die magnetischen Eigenschaften des ganzen Atoms beträchtlich beeinflußt werden. In diesem Falle wäre auch die Möglichkeit vorhanden, daß neben der Coulombschen Kraft eine Wechselwirkung anderer Art zwischen Kern und Elektronen tätig sei; dieser Kopplung würde die Rolle zukommen, die K-Schale abzuschließen und in stabilem Gleichgewicht zu erhalten.

Das Bohrsche Heliumatom mit gekreuzten Elektronenbahnen hat einen einquantigen Gesamtimpuls und ein resultierendes magnetisches Moment von 1 Magneton. Ebenso würde auch die K-Schale der höheren Atome gebaut werden. Der Anwesenheit eines resultierenden magnetischen und Impuls-Momentes scheint der Diamagnetismus der Edelgase zu widersprechen. Der Diamagnetismus wird aber verständlich, wenn entweder das resultierende magnetische Moment verschwindet[1]) oder das äußere Magnetfeld auf das nicht verschwindende magnetische Moment unwirksam ist[2]).

Diese letztere Eigenschaft wird das Bohrsche Heliumatom haben, wenn wir annehmen, daß das einquantige Impulsmoment des Kernes zum einquantigen Gesamtimpuls der beiden Elektronen entgegengesetzt gerichtet ist. Demnach liegen die Impulsmomente des Kernes und der Elektronen in derselben Ebene und bilden gegeneinander den Winkel von 120^0. Zum magnetischen Gesamtmoment der Elektronen liefert der Kern keinen Beitrag. Wir haben also ein impulsfreies Heliummodell mit dem magnetischen Moment von 1 Magneton. Offenbar kann sich dieses Modell

1) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. 31, 373, 1925.

2) W. Braunbek, Physik. Zeitschr. 23, 307, 1922. Ich will nicht versäumen, an dieser Stelle Herrn Prof. R. Ortvay, der mich auf die Idee des Kernimpulses im Anschlusse an die Arbeit von Braunbek aufmerksam gemacht hat, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

1) Ein solches Heliummodell hat Sommerfeld vorgeschlagen, vgl. l. c. S. 107.

2) Vgl. W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. 2, 202, 1920.

im äußeren Felde nicht paramagnetisch verhalten, wenn wir noch annehmen, daß die Kopplung zwischen Kern und Elektronen solcher Art ist, daß ein äußeres Magnetfeld das Impulsvektorgerüst der K-Schale nicht zerstört, also das resultierende Impulsmoment auch nach Einschaltung des Feldes dauernd verschwindet. Dann verliert die (zur Larmorfrequenz führende) Relation

$$[\mathfrak{u}\mathfrak{P}] = [\mathfrak{M}\mathfrak{H}]$$

ihren Sinn. Der Diamagnetismus kann mit diesem Umstand zusammenhängen.

Es sei hier bemerkt, daß nach dieser Auffassung des Heliumproblems das einfach ionisierte Helium in seinen magnetischen Eigenschaften dem Wasserstoffatom nicht völlig gleich sein kann.

3. Atommodell der Alkalien und das Paradoxon des Korrespondenzprinzips.

Bei konsequenter Durchführung des hier eingenommenen Standpunktes müssen wir die impulsfreie K-Schale mit dem einquantigen magnetischen Moment als den eigentlichen Sitz der magnetomechanischen Anomalie ansehen. So bekommt das Wesen der Anomalie eine klassisch-elektrodyamische Deutung. Das magnetische Gesamtmoment des Atoms resultiert aus dem magnetischen Moment der K-Schale und dem der nicht abgeschlossenen Schalen; das Gesamtimpulsmoment des Atoms ist dem Impulsmoment der nicht abgeschlossenen Schalen gleich. Diese Konstruktion des Atomimpulsgerüstes ist von dem Ersatzmodell (Rumpf-Leuchtelektron) der Neigungstheorie wesentlich verschieden.

Im folgenden werde ich versuchsweise ein magneto-optisches Modell für die Alkaliatome angeben. Das Verfahren wird etwas heuristisch erscheinen, da wir keine theoretische Ableitung der g-Werte angeben werden, sondern eben aus den bekannten g-Werten der Alkaliserien zu den Eigenschaften des Modells gelangen möchten.

Die folgende Tabelle stellt die g-Werte der Dublettatome dar.

$K \backslash J$	1	2	3	4	5
$^1/_2$	2				
$^3/_2$	$^2/_3$	$^4/_3$			
$^5/_2$		$^4/_5$	$^6/_5$		
$^7/_2$			$^6/_7$	$^8/_7$	
$^9/_2$				$^8/_9$	$^{10}/_9$

Wie es bekannt ist, befolgen die Alkalidubletts relativistische Formeln[1]), wenn man annimmt, daß die azimutalen Quantenzahlen der einzelnen Terme der Dubletts derselben Serie voneinander um 1 verschieden sind. Aber nach der Neigungstheorie (im Einklang mit dem Korrespondenzprinzip) muß die azimutale Quantenzahl innerhalb einer Serie unveränderlich sein. Ist K die Landésche azimutale Quantenzahl eines Dubletts, so werden dieser K in der relativistischen Deutung der Dubletterme zwei azimutale Quantenzahlen k und $k+1$ entsprechen, deren Zusammenhang mit K ist

$$k = K - \tfrac{1}{2}, \quad k + 1 = K + \tfrac{1}{2}.$$

Bei der Konstruktion unseres Alkalimodells werden wir zuerst die Realität des relativistischen Ursprungs der Alkalidubletts voraussetzen. Dementsprechend wird der Gesamtimpuls des Atoms dem Impulsmoment des einzigen äußeren Elektrons, also k gleich sein; das magnetische Gesamtmoment μ ist die Vektorsumme von k und von dem 1 Magneton der K-Schale (vgl. Fig. 2).

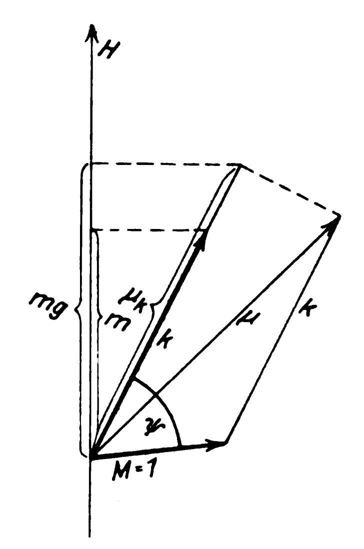


Fig. 2.

k und μ beschreiben eine Präzession umeinander. Da die Richtung von k bei Abwesenheit äußerer Störung unverändert bleibt, werden sich $\mathfrak{M}$ und μ um k drehen. Das über die Periode dieser inneren Präzession gemittelte magnetische Gesamtmoment ist die Projektion von μ auf die Richtung von k:

$$\mu_k = k + \cos\psi.$$

Im äußeren Magnetfelde dreht sich k um die Feldrichtung mit der Frequenz

$$\omega = g\,\omega_0,$$

1) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **25**, 46, 1924; E. Back u. A. Landé, l. c., 5. Abschnitt.

worin

$$g = \frac{\mu_k}{k} = 1 + \frac{\cos\psi}{k} \qquad (3)$$

und ω_0 die normale Larmorfrequenz bedeutet. Für die magnetische Quantenzahl m gilt das Auswahlprinzip:

$$|k - \tfrac{1}{2}| > m \geqq - |k - \tfrac{1}{2}|$$

ebenso wie bei Landé im Falle der inneren Quantenzahl, da die „relativistische" azimutale Quantenzahl k und die Landésche J (wenigstens für Dublettatome) einander gleich sind.

In der g-Formel (3) ist $\cos\psi$ vorläufig unbestimmt, da in diesem provisorischen Modell noch keine Rolle den charakteristischen Eigenschaften der s-, p-, d- usw. Serien zukommt. (Bei dem üblichen Rumpf-Leuchtelektron-Modell kommt diese Rolle der Quantenzahl K zu.) Um den Gesetzmäßigkeiten des vorgeschlagenen Modells näher zu kommen, haben wir die Regel der Richtungsquantelung von k in bezug auf das magnetische Moment der K-Schale aus den bekannten g-Werten herauszulesen. Aus der Tabelle der g-Werte und der Formel (3) ergeben sich für $\cos\psi$ folgende Werte:

(K) \ k	1	2	3	4	5
$(1/2)\ s$	1				
$(3/2)\ p$	$-1/3$	$2/3$			
$(5/2)\ d$		$-2/5$	$3/5$		
$(7/2)\ f$			$-3/7$	$4/7$	
$(9/2)\ g$				$-4/9$	$5/9$

Nach dieser Tabelle entsprechen zwei Werte von $\cos\psi$ jeder einzelnen k, d. h. jedem einzelnen relativistischen Term. Also sind (in bezug auf die Richtung des magnetischen Momentes der K-Schale) zwei verschieden geneigte Bahnen für denselben Wert von k möglich. Es gibt für $k = 1$ eine s- und eine p-Bahn, für $k = 2$ eine p- und eine d-Bahn usw.

Bemerkenswert ist bei diesem Modell, daß man die „Neigungstheorie" und die relativistische Deutung der optischen Dubletts nebeneinander stellen kann[1]) und zwar mit Hilfe einer (vorläufig theoretisch unerklärten) Richtungsquantelung.

1) Anmerkung bei der Korrektur. In einer demnächst folgenden Note wird die Verschmelzung der relativistischen und magnetischen Theorie der Dubletts (unabhängig von der hier betrachteten Hypothese des Kernimpulses) näher diskutiert. Aus diesen Betrachtungen werden sich die richtigen Auswahlregeln der Dublettspektren mit Hilfe der Korrespondenz zwischen „virtuellen" und „realen" Quantenvorgängen ergeben. Die mathematische Formulierung des erweiterten Korrespondenzprinzips stützt sich an die von Heisenberg eingeführte Mittelung zwischen zwei Quantenzahlen.

Nach Pauli[1]) ist eine Schwierigkeit der üblichen Neigungstheorie, daß man für das magnetische Moment der K-Schale der höheren Atome eine beträchtliche Relativitätskorrektion bekommen muß, welche die Erfahrung nicht bestätigt. Dieses Bedenken erhebt sich auch gegen das vorgeschlagene Alkalimodell. Vorläufig haben wir diese Schwierigkeit, die erst bei den höheren Atomen erscheint, nicht zu betrachten.

Das Paradoxon des Korrespondenzprinzips, das in der relativistischen Deutung der Röntgenspektren erscheint, äußert sich auch bei unserem Alkalimodell. Der Übergang zwischen $\mathfrak{p}_2(k = 1)$ und $\mathfrak{p}_1(k = 2)$ ist nach der Erfahrung unmöglich, obgleich er nach der einfachen Anwendung des Korrespondenzprinzips erlaubt sein müßte, da der Unterschied der zugehörigen k gleich 1 ist. Statt dessen wird der korrespondenzmäßig verbotene Übergang zwischen $\mathfrak{s}(k = 1)$ und $\mathfrak{p}_2(k = 1)$ nach der Erfahrung möglich sein. Die Erledigung dieses Paradoxons haben wir vielleicht darin zu suchen, daß die einfache Anwendung des Korrespondenzprinzips auf k bei unserem Modell unzureichend ist, da außer der Quantenzahl k auch die Neigung des Elektronenimpulses zum magnetischen Moment der K-Schale als eine charakteristische Eigenschaft der Elektronenbahn in der Anwendung des Korrespondenzprinzips eine Rolle spielen kann.

Es ist wohl möglich, daß zur Lösung des Korrespondenzparadoxons nicht nur die Korrespondenz zwischen den (virtuellen) klassischen und den quantenhaften Vorgängen, sondern auch eine Korrespondenz zwischen „virtuellen" und wirklichen Quantenvorgängen nötig ist[2]).

1) Zeitschr. f. Phys. **31**, 373, 1925.
2) Vergleiche Fußnote 1 auf vorhergehender Spalte.

Szeged, Mathematisch-Physikalisches Seminar der Universität.

(Eingegangen 16. November 1925.)

Apparat zur Messung der durchdringenden Strahlung.

Von Werner Kolhörster.

Anläßlich der ersten handelsmäßigen Lieferungen meiner neuen Apparate zur Messung der durchdringenden Strahlung dürfte eine kurze Beschreibung dieser Instrumente von einigem Interesse sein.

Die Ionisationszylinder, aus 3 mm starkem Zinkblech hergestellt, haben nahezu quadratischen

Querschnitt und sind innen mit einer dünnen Zinkschicht galvanisch überzogen. Zwei Füße, an dem einen eine Erdungsklemme, ferner zwei Anschläge zum Fixieren des Radiumeichpräparates und ein Tragegriff sind, wie aus Fig. 1 ersichtlich, angebracht. Im Boden befindet sich das Beleuchtungsfenster für das Elektrometer, das durch einen kurzen Rohrstutzen fest verschraubt werden kann, in welchem bei Beobachtungen der Sprengring eines allseitig beweglichen Spiegels eingesetzt wird. Der Deckel ist durch 12 Schrauben an den breiten Flansch des Zylinders angepreßt, wobei ein weicher Ring aus Paragummi als Abdichtung dient. Dabei ist bis auf 0,7 Atm. inneren Überdruck völliges Dichthalten erzielt. Am Deckel selbst befinden sich das Trockengefäß, die Ladesonde und das Mikroskop mit Elektrometer. Alle drei Ansätze können durch

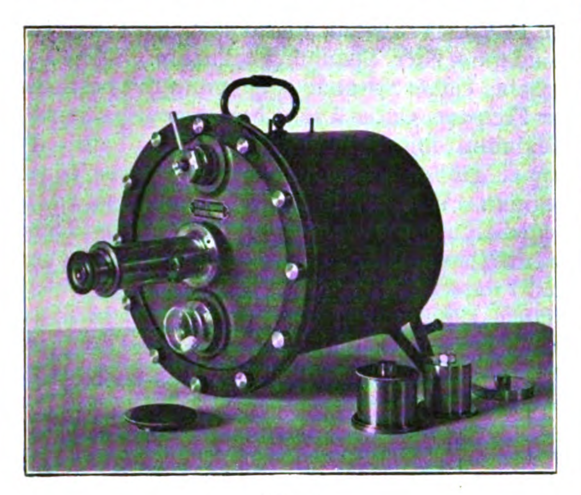


Fig. 1.

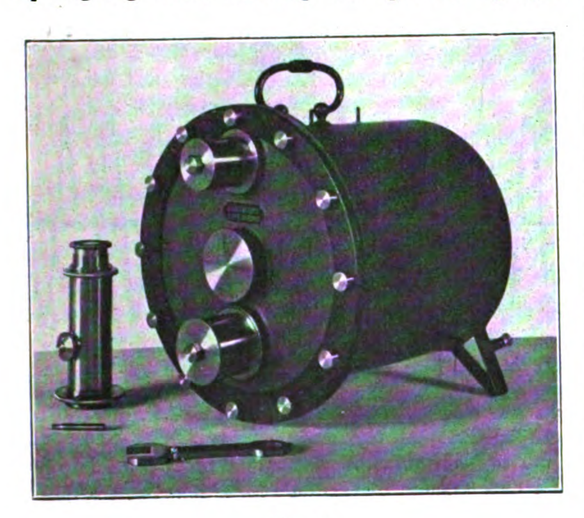


Fig. 2.

Überfallstutzen verschraubt werden (Fig. 2). Das Elektrometer[1]) wird, wie aus Fig. 3 hervorgeht, von einer kurzen Aluminiumelektrode getragen, die in einem Quarzglasstabe verkittet ist, der mit Klemmring auf die Objektivfassung des Mikroskops aufgesetzt ist. Das Mikroskoprohr ist zur Vermeidung toter Ecken kegelförmig ausgebildet. Die Ladesonde läßt sich in einem verschraubten Konus drehen und wird ebenfalls durch Quarzglas isoliert; sie ist möglichst nahe an die Zylinderwand herangebracht und trägt an ihrem Ende Uhrfederstahl, um zu vermeiden, daß durch Unachtsamkeit das Elektrometer abgebrochen werden kann. Ferner legt sich der Federstahl glatt an die Wandungen des Zylinders an, so daß auch an dieser Stelle tote Ecken nach Möglichkeit vermieden sind. Die Kapazität des geladenen Systems liegt zwischen 0,3—0,8 cm, das nutzbare Luftvolumen beträgt bei den bisher ausgeführten Apparaten 2—4 Liter, so daß der Umrechnungsfaktor für die Ionenzahl aus dem Voltverlust in der Minute sich zu etwa 20—50 ergibt. Der Vorteil der Instrumente beruht vor allem auf der Unabhängigkeit von Temperatur- und Druckeinflüssen und auf der allgemeinen Verwendbarkeit für sämtliche Ionisationsmessungen, besonders mit durchdringenden Strahlen.

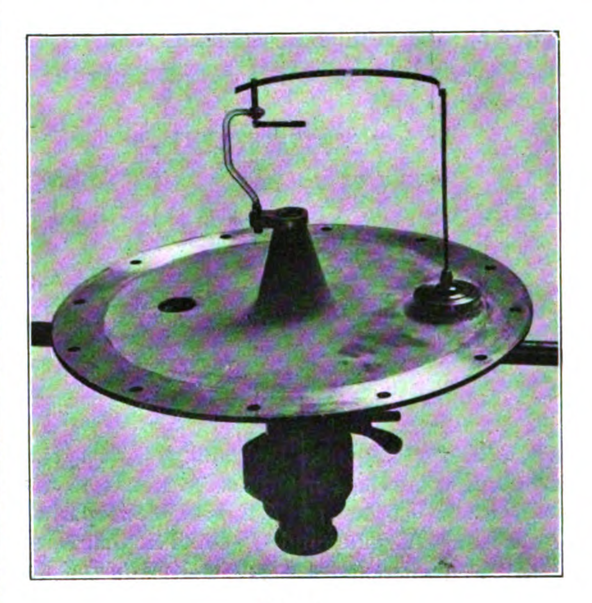


Fig. 3.

Die Instrumente liefert die Firma Günther & Tegetmeyer, Braunschweig.

1) W. Kolhörster, Physik. Zeitschr. **26**, 654, 1925.

(Eingegangen 7. Januar 1926.)

Der „selbsttönende“ Kristall.

Von Franziska Seidl.

Gelegentlich der Fortführung einer mit Dr. Richtera gemeinsam begonnenen Arbeit machte ich eine Beobachtung, über welche in nachstehenden Zeilen kurz berichtet werden soll.

Es war zum Zwecke einiger Untersuchungen über den schwingenden Kristall die bekannte Anordnung mit der Schaltung nach Lossev aufgestellt worden, die ja im wesentlichen dieselbe ist, wie sie bereits im Jahre 1900 von Duddell verwendet wurde. Ein Unterschied liegt nur darin, daß an Stelle von Massivkohlen als Elektroden ein Kristall mit einer Metallspitze als Gegenelektrode benutzt wird.

Als Spannungsquelle wurden Akkumulatoren verwendet; der verfügbare Spannungsbereich betrug 72 Volt. Die in Fig. 1 angegebenen Buchstaben haben folgende Bedeutung: L ist eine Selbstinduktion von der Größe 0,1 Henry, C eine im Intervall 0,1 bis 1,1 MF. variable Kapazität, D eine Drosselspule und T ein Telephon.

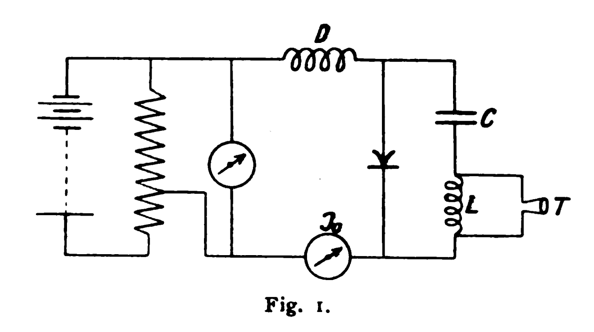


Fig. 1.

Als schwingender Kristall wurde natürliches Rotzinkerz verwendet, und zwar ohne vorherige Behandlung im elektrischen Lichtbogen; als Gegenelektrode eine Stahlspitze. Die Schwingungen setzten gewöhnlich unterhalb 10 Volt ein, manchmal auch erst bei 15 Volt, je nachdem sich die Kristallstelle für diesen Zweck mehr oder weniger eignet. Wenn an einer Stelle auch bei 20 Volt im Telephon noch kein Ton zu hören war, wurde immer gleich eine andere bessere Stelle gesucht. Als aber doch einmal der Versuch gemacht wurde mit der Spannung über 20 Volt hinauf zu gehen, da der Kristall an der eben benutzten Stelle bei niedrigeren Spannungen nicht zum Schwingen gebracht werden konnte, setzten die Schwingungen bei 59 Volt und einer Stromstärke I_0 von 2,4 Milliampere ein. Der Ton war im Telephon von solcher Lautstärke, daß er auch bei weggelegtem Telephon gut hörbar war. Als die Stahlspitze etwas stärker aufgedrückt wurde, war deutlich zu vernehmen, daß auch von der Kontaktstelle ein Tönen gleicher Frequenz ausgeht, was sich bestätigt erwies, nachdem das Telephon abgeschaltet worden war. Um die Intensität des Tones zu erhöhen, wurde bei unverändertem L und C die Spannung vergrößert. Dabei zeigte sich, daß die Frequenz zunahm, und daß dieselbe bei Verminderung der Spannung abnahm. Der Ton setzt bei einem Spannungsminimum mit bestimmter Frequenz ein und setzt bei einem Spannungsmaximum mit bestimmter Frequenz aus, die immer größer ist als jene, mit der das Tönen beginnt. Was die Intensität anlangt, so ist in dem Spannungsintervall, in welchem das Tönen auftritt, ein Maximum bei bestimmter Spannung und Frequenz vorhanden. Doch fällt das Intensitätsmaximum nicht unbedingt mit dem Spannungsmaximum zusammen. Für die Frequenz des „tönenden Kristalles“ ist demnach nicht mehr die Gleichung:

$$n = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{L \cdot C}}$$

gültig.

Das Einsetzen des Tönens geschieht für verschiedene Kristallstellen bei verschiedenen Spannungen und die Größe des Spannungsintervalles, in dem das Tönen zustandekommt, hängt von der negativen Charakteristik der benutzten Kristallstelle ab.

Die Frequenzänderung mit der Spannungsgröße zeigt das Oszillogramm Fig. 2. Aus demselben ist auch die Stabilität und Reinheit der Schwingungen zu entnehmen.

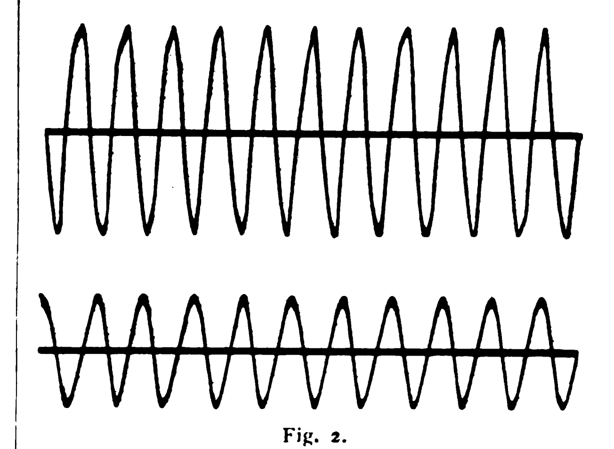


Fig. 2.

Die Aufnahme wurde mit einem Siemens-Oszillograph gemacht und zwar so, daß die Meßschleife zwischen Selbstinduktion und Kapazität gelegt wurde.

Erste Kurve: $L = 0,1$ Henry, $C = 0,3$ MF, $I_0 = 2,5$ Milliampere, $V = 59$ Volt.

Zweite Kurve: $L = 0,1$ Henry, $C = 0,3$ MF, $I_0 = 1,2$ Milliampere, $V = 47,8$ Volt.

Aus der gemessenen Tourenzahl des Motors und mit Hilfe des Oszillogramms läßt sich die Frequenz des Tones ermitteln, und zwar für Kurve 1 zu 853 Schwingungen/sec für Kurve 2 zu 795 Schwingungen/sec.

Was die Abnützbarkeit der Kristallstelle anlangt, so kann bisher gesagt werden, daß der Kristall zwecks dieser Beurteilung über 2 Stunden eingeschaltet blieb, ohne Tonhöhe und Intensität zu ändern. Ein Voltmeter, welches an Kristall und Metallspitze gelegt wurde, zeigte konstant gleiche Spannung. Dies soll noch demnächst durch Oszillogrammaufnahmen zu Beginn des Tönens und nach einer bestimmten Zeit bestätigt werden.

Anfänglich wurde gedacht, daß es sich um einen mikroskopisch kleinen Lichtbogen handelt, der Anlaß dazu gibt, daß elektrische Schwingungen in akustische umgesetzt werden. Nun ist aber nicht einmal mit dem Mikroskop eine Lichterscheinung wahrzunehmen. Die Metallelektrode sitzt unter Druck auf. Diese Tatsachen sprechen wohl nicht mehr für die Annahme eines Lichtbogens. Merkwürdig ist es auch, daß man, wenn der Kristall bereits zum Tönen gebracht wurde, nach dem Ausschalten an den Elektroden nichts mehr zu verstellen braucht, um den Kristall neuerdings zum Tönen zu bringen. Dazu genügt das Schließen des Stromkreises allein.

Fig. 3 zeigt noch ein Oszillogramm und zwar die Frequenz als Funktion der Kapazität.

Erste Kurve: $L = 0,1$ Henry, $C = 0,8$ MF, $I_0 = 2,8$ Milliampere, $V = 62$ Volt.

Zweite Kurve: $L = 0,1$ Henry, $C = 0,4$ MF, $I_0 = 2,8$ Milliampere, $V = 62$ Volt.

Schwingungszahl berechnet aus Tourenzahl des Motors und Oszillogramm für Kurve 1: $n = 497$, für Kurve 2: $n = 699$.

Es wird demnach mit zunehmender Kapazität die Schwingungszahl kleiner, der Ton somit tiefer.

Weitere Versuche bestanden darin, daß der Schwingungskreis abgeschaltet wurde und dem Gleichstrom Mikrophonströme überlagert wurden. Ferner wurde auch der Kristall besprochen und die in beiden Fällen erhaltenen Versuchsresultate oszillographisch festgehalten. Sie sollen demnächst in einer weiteren Arbeit über den „tönenden“ Kristall in den Wiener Sitzungsberichten mitgeteilt werden. Versuche mit verschiedenem Material, sowohl als Anode als auch

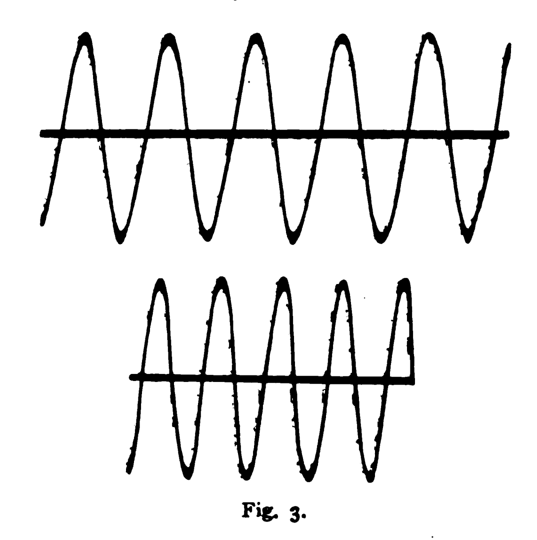


Fig. 3.

als Kathode verwendet, und Untersuchungen über die Abhängigkeit der Erscheinungen von den Kristallachsen und vom Gasdruck sind bereits im Gange.

Es sei noch hervorgehoben, daß der Kristall immer die positive, die Metallspitze die negative Elektrode bildete, und daß die angegebenen Spannungen nicht am Kristall selbst, sondern wie aus der Schaltungsskizze Fig. 1 zu entnehmen ist, gemessen wurden. Die Tourenzahl des Motors war bei allen Oszillogrammaufnahmen gleich groß.

Wien, 1. Physikalisches Institut der Universität, 20. Dezember 1925.

(Eingegangen 2. Januar 1926.)

BESPRECHUNGEN.

F. Auerbach, Die Furcht vor der Mathematik und ihre Überwindung. 68 S. Jena, Gustav Fischer. 1924. Brosch. M. 1.50.

Das Büchlein wendet sich an „Alle, die sich von einem lästigen Gespenst und von mannigfachen Irrtümern zu befreien wünschen.“ Die Angst vor der Mathematik, die der Verfasser für gefährlicher hält als die Ehrfurcht stammt nach seiner Ansicht von der unzweckmäßigen Einführung in das Wesen der Mathematik beim ersten Mathematikunterricht in der Schule, oder stammte wenigstens daher. Der Verfasser zeigt an einigen Beispielen, wie ein mathematisch gebildeter Vater seine Kinder schon in sehr jugendlichem Alter an mathematische Probleme heranführen kann durch geschickte Ausnutzung von Vorkommnissen und Erscheinungen des täglichen Lebens. Leider werden allerdings nur die wenigsten Kinder in der glücklichen Lage sein, daß sie so frühzeitig in mathematische Dinge eingeweiht werden können. Der Verf. meint, daß die



Überwindung der Angst vor der Mathematik zur Folge haben würde, daß mathematische Überlegungen und mathematisches Denken nicht nur in dem Teil der Naturwissenschaften, wo es noch nicht der Fall ist, sondern auch in den Geisteswissenschaften heimisch werden; dann werden Äußerungen, wie sie ihm gelegentlich zu Ohren gekommen sind: „In meiner Wissenschaft hat sich die mathematische Behandlung der Probleme nicht bewährt!" bald der Vergangenheit angehören. „Die Mathematik ist ein glattes Eis (der Verfasser schreibt allerdings ‚Glatteis'), das aber nur der zu scheuen braucht, der sich fürchtet, Schlittschuhe unter die Füße zu schnallen." Harms.

Handbuch der Radiologie, herausgegeben von E. Marx. Bd. VI. Die Theorien der Radiologie; bearbeitet von M. v. Laue, P. Zeeman, H. A. Lorentz, A. Sommerfeld u. G. Wentzel, G. Joos, E. Riecke †, L. Vegard, P. Debye. XI. u. 806 S. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1924. Geb. M. 42.—, br. M. 40.—.

Mit dem sechsten Bande ist das große Handbuch der Radiologie zum Abschluß gebracht. Er enthält folgende Abschnitte: 1. Bewegung von Elektronen und Ionen im Kraftfelde von M. v. Laue; 2. Theoretisches über den Durchgang von α- und β-Strahlen durch die Materie von M. v. Laue; 3. Magnetische Zerlegung von Spektrallinien von P. Zeeman; 4. Die Theorie des Zeemaneffekts von H. A. Lorentz; 5. Anwendung der Quantentheorie auf die Physik der Atome von A. Sommerfeld und G. Wentzel; 6. Anregung der Atome zur Lichtemission von G. Joos; 7. Elektronentheorie galvanischer Eigenschaften der Metalle von E. Riecke †, herausgegeben und mit Zusätzen versehen von M. v. Laue; 8. Der Comptoneffekt von M. v. Laue; 9. Das Nordlicht von L. Vegard; 10. Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften von P. Debye; 11. Nachtrag zu Abschnitt 3 von S. Goudsmit. Davon sind die Abschnitte 3 und 11, sowie größtenteils 9 wesentlich auf die Vermittlung und Ordnung des experimentellen Materials eingestellt. Die übrigen beschäftigen sich hauptsächlich mit den theoretischen Vorstellungen.

Der Herausgeber hat sicher recht, wenn er im Vorwort meint, manch einer würde gern noch das eine oder das andere weitere Kapitel in dem Band bearbeitet gesehen haben; aber man wird ihm auch darin recht geben, daß er das in dem Band vereinigte Material für wertvoll genug hält, um es nicht durch längeres Zuwarten zu gefährden. In der Tat war es geradezu ein Bedürfnis, daß die vielfach zerstreuten Arbeiten einmal übersichtlich und klar zusammengefaßt wurden, wie es hier geschehen ist. Ich erwähne als typische Beispiele nur aus dem Abschnitt 1 die Fälle, in denen bisher die Bewegung eines Elektrons unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Masse vollständig beschrieben werden konnte, und aus 10 die molekulartheoretischen Theorien der elektrischen und der magnetischen Polarisation, die im Zusammenhang wohl noch nicht dargestellt waren. Man kann den Herausgeber und den Verleger beglückwünschen, daß sie das Handbuch, das wirklich unter den allerschwierigsten Verhältnissen entstanden ist, durch diesen schönen Band zum Abschluß gebracht haben. — In einem Teil der Abschnitte, die von Autoren bearbeitet sind, deren Muttersprache nicht die deutsche ist, sind sprachliche Unschönheiten stehen geblieben; bei einer wohl bald zu erwartenden Neuauflage sollten diese sorgfältig verbessert werden. Harms.

R. Zsigmondy, Über Kolloidchemie. Mit Anmerkungen versehene zweite Auflage. 8°. 53 S., mit zwei farbigen Tafeln. Leipzig, J. A. Barth. 1925. Brosch. M. 3,60.

Der bekannte Verfasser schreibt in der Einleitung zu diesem, nach 18 Jahren neuaufgelegten, Vortrag, es sei ihm selbst interessant gewesen, die damaligen Ausführungen mit dem gegenwärtigen Stande der Kolloidchemie zu vergleichen. Es handelt sich um eine wirklich anziehende und suggestiv geschriebene Skizze des Hauptinhaltes der Kolloidchemie anorganischer Stoffe. L. Ebert.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Tübingen Dr. K. Fischbeck für physikalische Chemie, an der Bergakademie Freiberg Dr. Ing. Steinbrecher für organisch-chemische Technologie.

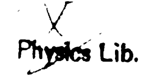
Ernannt: Der Professor für allgemeine Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich Dr. Hermann Staudinger zum ord. Professor der Chemie an der Universität Freiburg i. Br., der ord. Professor der Mathematik an der Universität Königsberg Dr. Konrad Knopp in gleicher Eigenschaft an der Universität Tübingen, Dr. Guiseppe Camella zum ord. Professor der Chemie am Istituto tecnico von Foggia, Dr. Livio Pavolini zum ord. Professor der Chemie am Istituto tecnico von Spezia.

Verliehen: Dem ord. Professor der Physik an der Universität München Dr. Leo Graetz und dem ord. Professor der technischen Physik an der Technischen Hochschule daselbst Dr. Oscar Knoblauch der Titel Geheimer Rat.

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor der pharmazeutischen Chemie an der Universität Münster Geh. Regierungsrat Dr. Georg Kaßner.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Rostock Dr. Adolf Heydweiller, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Tübingen Geh. Regierungsrat Dr. Gerhard Hessenberg, der ord. Professor für Chemie am Technischen Institut der Universität Pavia Dr. Carlo Montanari, der Professor für Chemie am chemischen öffentlichen Laboratorium in Treviso Dr. Alessandro Fischer, der ord. Professor für Chemie an der Accademia Navale in Livorno Fernando Ageno.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Leitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 3. Ausgegeben am 18. Februar 1926. 27. Jahrgang.
No. 703. Printed in Germany.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Besprechungen:

Personalien.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Eingegangene Bücher.

(Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht besprochener Bücher erfolgt in keinem Falle.)

Astronomischer Kalender für 1926. Herausgegeben von der Universitäts-Sternwarte zu Wien. 45. Jahrg. 8°. 123 S. Wien, Carl Gerold's Sohn. Geb. M. 4.—.

Berger, R., Die Schalltechnik. (Sammlung Vieweg, H. 83.) 8°. IV u. 115 S. Mit 97 Abb. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, A.-G. 1926. Br. M. 8.—.

Damme, F. u. R. Lutter, Das deutsche Patentrecht. 8°. XIV u. 692 S. 3. völlig neubearbeitete Aufl. Berlin, O. Liebmann. 1925. Br. M. 26.—, geb. M. 28.—.

Engler, C. u. H. v. Höfer, Das Erdöl. Bd. VI. Gr. 8°. XIV u. 802 S. Mit 11 Abb. Leipzig, S. Hirzel. 1925. Br. M. 60.—, Halblwd. M. 65—, Halbled. M. 70.—.

Eversheim, P., Wellenlängenmessungen des Lichtes im sichtbaren und unsichtbaren Spektralbereich. (Sammlung Vieweg, H. 82.) · 8°. V u. 111 S. Mit 28 Fig. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. A.-G. 1926. Br. M. 7.—.

Friedmann, H., Die Welt der Formen. 8°. XV u. 510 S. Berlin, Gebr. Paetel. 1925. Br. M. 15.—, geb. M. 18.—.

Funk-Büchlein 1926. Ein Jahrbuch der Radiotechnik. 8°. 80 S. Stuttgart, Franckhsche Verlagshdlg. Br. M. 1.50.

Günther, H. u. C. Culatti, Wer gibt? 8°. XVI u. 247 S. Stuttgart, Franckhsche Verlagshdlg. 1925. Geb. M. 15.—.

v. Jüptner, H., Gas, Dampf und Flüssigkeit. (Monographien zur Feuerungstechnik, H. 8.) 8°. 61 S. Mit 7 Abb. u. 34 Tabellen im Text. Leipzig, O. Spamer. 1925. M. 5.—.

Korn, A., Die Konstitution der chemischen Atome. Gr. 8°. 159 S. Berlin, G. Siemens. 1926. Br. M. 7.50, geb. M. 9.—.

Lamb, H., Hydrodynamics. 8°. XVI u. 687 S. 5. Aufl. Cambridge, University Press. 1924.

Lamla, E., Grundriß der Physik. Gr. 8°. VI u. 318 S. 5., völlig neubearbeitete Aufl. Berlin. J. Springer. 1925. Geb. M. 12.—.

Meitner, L., Atomvorgänge und ihre Sichtbarmachung. 8°. 32 S. Mit 12 Abb. Stuttgart, F. Enke. 1926. Br. M. 2.40.

Meyer, R., Haloerscheinungen. (Abhandl. d. Herder-Instituts zu Riga I. Bd., Nr. 5.) 8°. 79 S. Riga, G. Löffler. 1925.

Müller, W., Dynamik. (Sammlung Göschen 902.) I. Teil. Dynamik des Einzelkörpers. 8°. 160 S. Mit 70 Fig. Berlin, W. de Gruyter & Co. 1925. M. 1.25.

—, Dynamik. (Sammlung Göschen 903.) II. Teil. Dynamik von Körpersystemen. 8°. 137 S. Mit 51 Fig. Berlin, W. de Gruyter & Co. 1925. M. 1.25.

Müller, O., Radioaktivität und neue Atomlehre. (Wissenschaft und Bildung Bd. 222.) 8°. 164 S. Mit 28 Fig. Leipzig, Quelle & Meyer. 1926. Geb. M. 1.80.

Physikbüchlein. Ein Jahrbuch der Physik. Herausgegeb. v. Dr. W. Bloch. 8°. 80 S. Stuttgart, Franckhsche Verlagshdlg. 1926. Br. M. 1.50.

Pollak, R. W., Rechentafeln zur harmonischen Analyse. 4°. 22 S. Leipzig, J. A. Barth.

Schmid, A., Die Diffusionsgaselektrode. 8°. 57 S. Mit 19 Abb. Stuttgart, F. Enke. 1923.

Scott-Taggart, Die Vakuumröhren und ihre Schaltungen für den Radio-Amateur. Gr. 8°. VII u. 180 S. Mit 136 Textabb. Berlin, J. Springer. 1925. M. 13.50.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 3. | 1. Februar 1926. Redaktionsschluß für No. 5 am 10. Februar 1926. | 27. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Grundgesetze der elektrischen und magnetischen Erregung vom Standpunkte der Quantentheorie.

Von P. Debye.

1. Als Grundgesetz für die paramagnetische Erregung kann man das von P. Curie[1]) gefundene und von P. Langevin[2]) gedeutete Gesetz bezeichnen, wonach die paramagnetische (Massen-) Suszeptibilität χ_m der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist

$$\chi_m = \frac{C}{T}. \qquad (1)$$

Als Analogon dazu für die elektrische Erregung darf meines Erachtens das von mir[3]) vorgeschlagene Gesetz bezeichnet werden, wonach die dielektrische (Massen-) Suszeptibilität χ_e dargestellt werden kann in der Form[4])

$$\chi_e = A + \frac{B}{T}. \qquad (2)$$

Beide Gesetze können nur so lange als gültig angesehen werden, als die gegenseitige Wirkung der Moleküle vernachlässigbar klein ist und sind in diesem Bereiche experimentell bestätigt. Auf die Abweichungen, welche dann auftreten, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, insbesondere auf eine mögliche Umdeutung des Weißschen molekularen Feldes, soll erst im letzten Abschnitt dieser Notiz eingegangen werden.

Die etwas verschiedene Gestalt der beiden Gesetze ist rein äußerlich. In der Tat sollte man im allgemeinen auch im Curieschen Gesetze rechts noch eine additive Konstante hinzufügen (welche die temperaturunabhängige diamagnetische Magnetisierung mißt), wie das gelegentlich auch geschehen ist. Nur deshalb, weil das Glied C/T im magnetischen Falle praktisch meistens stark überwiegt, wird die Konstante hier vielfach unterdrückt. Die beiden Gesetze stehen in unmittelbarem Zusammenhange, das erste mit dem Zeeman-, das zweite mit dem Stark-Effekt, und zwar mit jener Form dieser beiden Effekte, wo nicht nur auf die Aufspaltungen, welche linear im Felde sind, geachtet wird, sondern auch die quadratischen Effekte mit berücksichtigt werden. Es scheint nicht allgemein bekannt zu sein, daß die Form (2) des Temperaturgesetzes eine sehr allgemeingültige Folgerung aus dem durch jene Effekte gemessenen, energetischen Verhalten der Moleküle darstellt. Trotz der Einfachheit der hierher gehörigen Überlegung darf ich deshalb vielleicht im Folgenden einige Bemerkungen darüber machen. Einigen Wert erhalten dieselben indessen wohl nur durch den Umstand, daß sich so ein, wie mir scheint, naturgemäßer Weg bietet, die Abweichungen von den Grundgesetzen zu fassen.

---

1) P. Curie, Ann. de Chim. et Phys. (7) **5**, 289, 1895; Œuvres Paris 1908, p. 2.

2) P. Langevin, Journ. de Phys. (4) **4**, 678, 1905; Ann. de Chim. et Phys. (8) **5**, 70, 1895.

3) P. Debye, Physik. Zeitschr. **13**, 97, 1912. Vgl. auch die zusammenfassende Darstellung im Handb. d. Radiologie **6**, 597ff., 1924.

4) Die dielektrische (Massen-) Suszeptibilität ist definiert als das elektrische Moment, welches die Masseneinheit unter Einwirkung der Feldstärke 1 annimmt. Es ist also für ein Medium von der Dielektrizitätskonstante D und der Dichte ϱ:

$$\chi_e = \frac{D-1}{4\pi}\frac{1}{\varrho}.$$

Um die Grundlagen möglichst rein und unvermischt mit unnötigen Nebenhypothesen herausschälen zu können, scheint es am besten, wenn man von einer allgemeinen thermodynamisch-statistischen Formulierung der Fragestellung ausgeht. Damit keine Verwirrung möglich und klar ist, welche Statistik getrieben wird, stelle ich die Formulierung und ihre Begründung voran.

2. Gegeben sei ein System, welches in s Zuständen $1 \ldots i \ldots s$ vorkommen kann, von denen jedem bestimmte Energiewerte $u_1 \ldots u_i \ldots u_s$ und bestimmte statistische Gewichte $\varrho_1 \ldots \varrho_i \ldots \varrho_s$ zukommen. Betrachtet man dann das System in Z-Zeitpunkten oder Z solche Systeme zugleich und befinden sich dann in den Zuständen $1 \ldots i \ldots s$, $z_1 \ldots z_i \ldots z_s$ dieser Systeme, so ist in der üblichen Boltzmannschen Weise die Wahrscheinlichkeit dieser durch die angegebenen z_i-Werte charakterisierte Verteilung[1])

$$W = Z! \prod_1^s \frac{\varrho_i^{z_i}}{z_i!}. \tag{1}$$

Fragt man wieder in üblicher Weise nach derjenigen Verteilung, für die W maximal ist, bei gegebener Systemzahl Z und gegebener Energie, die ZU geschrieben werden soll, so findet man bekanntlich, daß z_i die bestimmten Werte $z_i = \bar{z}_i$ haben muß, welche durch die Formel

$$\bar{z}_i = \alpha \varrho_i e^{-\beta u_i} \tag{2}$$

dargestellt sind. Darin folgen die beiden Konstanten α und β aus Z und ZU durch Auflösung der Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} Z &= \alpha \sum_1^s \varrho_i e^{-\beta u}, \\ ZU &= \alpha \sum_1^s \varrho_i u_i e^{-\beta u_i}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Das statistische Problem ist damit erledigt. Es bekommt seinen physikalischen Sinn indessen erst durch das Boltzmannsche Prinzip, wonach die zugehörige Entropie, welche wir konsequent ZS zu schreiben haben, zu definieren ist durch den Ansatz

$$ZS = k \log \bar{W}, \tag{4}$$

wobei $\bar{W}$ derjenige Wert von W nach (1) ist, welcher sich ergibt, wenn $z_i = \bar{z}_i$ gesetzt wird[2]). Diese Definition ist aber nach (1) äquivalent mit der Formel

$$S = k(\log Z - \log \alpha + \beta U)$$

oder falls die Summe

$$\sigma = \sum_1^s \varrho_i e^{-\beta u_i} \tag{5}$$

mit σ bezeichnet wird, auch äquivalent mit der Darstellung

$$S = k\left(\log \sigma - \frac{\beta}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial \beta}\right). \tag{6}$$

Da einerseits nach (6)

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = k\beta \frac{\partial}{\partial \beta}\left(-\frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial \beta}\right) \tag{6'}$$

ist und andererseits nach (3) U sich zu

$$U = -\frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial \beta} \tag{6''}$$

ergibt, so folgt nach der thermodynamischen Definition der Entropie, daß allgemein

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{7}$$

(T = absolute Temperatur) sein muß[1]).

Gewöhnlich wird das Resultat so zusammengefaßt, daß man aus (6), (3) und (7) folgert: Um die freie Energie $F = U - TS$ zu finden, hat man zuerst die „Zustandssumme"

$$\sigma = \sum_1^s \varrho_i e^{-\frac{u_i}{kT}} \tag{8}$$

zu berechnen und dann zu setzen

$$F = U - TS = -kT \log \sigma. \tag{9}$$

Die ganze Überlegung ist offenbar völlig unabhängig von speziellen Annahmen über die möglichen Zustände im Einklange mit der vielfach benutzten Allgemeingültigkeit des durch die Beziehung

$$\bar{z}_i = \alpha \varrho_i e^{-\frac{u_i}{kT}}$$

---

1) Sind die Gewichte so definiert, daß $\sum_1^s \varrho_i = 1$, so entspricht W der gewöhnlichen Wahrscheinlichkeitsdefinition und ist stets kleiner als 1. Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten aller möglichen Verteilungen ist gleich 1, denn W ist ja nur ein Glied der bekannten Entwicklung von $(\varrho_1 + \ldots + \varrho_i \ldots + \varrho_s)^{z_1 + \ldots + z_i + \ldots + z_s} = 1^Z$.

2) Die klassische Thermodynamik kann folgerichtig definiert werden als die Zusammenhänge, welche sich im lim für $Z = \infty$ ergeben. Bekanntlich wird man dann auch auf (4) geführt, falls man den Verteilungsversuch oft wiederholt denkt und die Entropie definiert als Mittelwert aller auftretenden $\log W$.

1) Ordnet man die Glieder in (5) nach steigenden Werten von u_i, so daß u_1 der kleinste vorkommende Energiewert ist, so wird in der Grenze für $T = 0$

$$\sigma = \varrho_1 e^{-\beta u_1}$$

und nach (6)

$$S = k \log \varrho_1.$$

Dem Nernstschen Wärmesatze in seiner beschränkteren Fassung genügt diese Darstellung ohne weiteres, denn S bleibt endlich bei $T = 0$. Wesentlich ist offenbar nur, daß die möglichen Zustände diskret verteilt sind.

Dem Nernstschen Wärmesatze in seiner allgemeinen Fassung würde die Festsetzung entsprechen, daß dem Zustande geringster Energie für die verschiedenen Systeme dasselbe statistische Gewicht (ϱ_1) zukommt. Ob man dann noch die ϱ_i so normiert, daß $\varrho = 1$ und somit $S = 0$ wird, ist offenbar nebensächlich.

ausgedrückten Boltzmann-Maxwellschen Verteilungsgesetzes. So tritt z. B. der Unterschied zwischen Ergodenhypothese und Quantentheorie erst auf den Plan, wenn man nach der Bestimmung der statistischen Gewichte ϱ_i frägt.

In unserem Falle der elektrischen oder magnetischen Erregung braucht allerdings die in (8) und (9) angebrachte Aussage eine kleine Ergänzung. Wenn ein Körper sich etwa in einem Magnetfelde H befindet und ein magnetisches Moment M angenommen hat, so hat er relativ zum Felde eine potentielle Energie $-MH$. Versteht man dann unter U die innere Energie des Körpers, so hat man in der zweiten Gleichung von (3) nicht U, sondern die Gesamtenergie $U-MH$ einzusetzen. In den Ausdrücken für u_i wird die Feldstärke H als Parameter enthalten sein. Berechnet man dann wie in (6') die Größe $\partial S/\partial\beta$, so ist $\frac{\partial S}{\partial\beta}d\beta$ das Differential der Entropie bei konstant gehaltener Feldstärke. Andererseits enthält die (6") entsprechende Gleichung links nicht U, sondern $U-MH$, dessen Differential unter derselben Voraussetzung $dU-HdM$ ist. Eine Kombination dieser beiden Gleichungen liefert also

$$dS = k\beta(dU - HdM)$$

und da das Differential der magnetisch an den Körper geleisteten Arbeit HdM ist, so ist nach der Thermodynamik

$$dS = \frac{1}{T}(dU - HdM).$$

Auch hier bleibt also die Beziehung (7)

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

bestehen.

Da indessen (6") links $U-MH$ statt U enthält, folgt nun aus (6) nicht die gewöhnliche freie Energie, sondern das thermodynamische Potential

$$\Phi = U - TS - HM \tag{10}$$

zu

$$\Phi = -kT\log\sigma. \tag{11}$$

Alles läuft also darauf hinaus, daß der Logarithmus der Zustandssumme (8) nunmehr das thermodynamische Potential Φ nach (10) und (11) an Stelle der freien Energie definiert.

Ist Φ gefunden, so folgt ohne weiteres nach (10)

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T},\quad M = -\frac{\partial\Phi}{\partial H}. \tag{12}$$

Letzteres ist die uns hier interessierende Größe. Das Wesentliche ist demnach die durch (8) definierte Zustandssumme σ, welche nach (11) das thermodynamische Potential Φ liefert, aus dem schließlich das magnetische Moment M durch Differentiation nach (12) folgt.

Entsprechendes gilt für die elektrische Erregung, man hat nur an Stelle von H die elektrische Feldstärke E zu substituieren und findet dann das elektrische Moment M des Körpers.

3. Betrachten wir nun ein System, welches aus N voneinander als gänzlich unabhängig betrachtete Molekülen besteht, die von außen magnetisch oder elektrisch beeinflußt werden. In diesem Falle wird die Zustandssumme (8) gleich der Nten Potenz einer nur auf das Einzelmolekül sich beziehende Summe sein. Zugleich wird nach (11) das thermodynamische Potential Nmal einem Elementarwerte gleich werden, welcher sich aus der auf das Einzelmolekül bezüglichen Summe errechnet. Wir können also ohne weiteres von der Zustandssumme und dem thermodynamischen Potential des Einzelmoleküls sprechen und die entsprechenden Größen für das ganze System durch eine Erhebung in die Potenz N bzw. durch Multiplikation mit N erhalten. Um nun die Zustandssumme σ z. B. im magnetischen Falle für das Einzelmolekül zu erhalten, müssen wir die Energiestufen u_i kennen, welche das Molekül im Magnetfelde anzunehmen imstande ist. Es sei W die Energiestufe des Moleküls im Felde 0, im Felde H seien s-Stufen vorhanden, von denen der $i$ten die von H abhängige Energie w_i zukommt. Unter diesen Umständen wird die auf das Einzelmolekül bezogene Zustandssumme nach (8)

$$\sigma = e^{-\frac{W}{kT}}\sum_1^s \varrho_i e^{-\frac{w_i}{kT}}. \tag{13}$$

Nach (11) folgt

$$\Phi = W - kT\log\sum_1^s \varrho_i e^{-\frac{w_i}{kT}} \tag{13'}$$

und nach (12)

$$m = -\frac{\partial\Phi}{\partial H} = kT\frac{\partial}{\partial H}\log\sum_1^s \varrho_i e^{-\frac{w_i}{kT}}, \tag{13''}$$

wenn m das mittlere magnetische Moment bedeutet, welches ein Molekül im Felde H annimmt. Wir wollen nun die Annahme einführen, daß die magnetisch bedingten Energiebeträge w_i nach Potenzen der Feldstärke entwickelt werden können etwa in der Form

$$w_i = -\mu_i H - \frac{\alpha_i}{2}H^2 + \dots \tag{14}$$

Höhere Potenzen in der Feldstärke zu berücksichtigen hat keinen Sinn, solange sich experimentell m proportional mit der Feldstärke er-

gibt, wie das ohne weiteres aus (13″) hervorgeht. Entwickelt man in (13) nach Potenzen von H, so folgt

$$\Sigma \varrho_i e^{-\frac{w_i}{kT}} = \Sigma \varrho_i + \frac{H}{kT} \Sigma \varrho_i \mu_i + + \frac{H^2}{2kT} \Sigma \varrho_i \left(\alpha_i + \frac{\mu_i^2}{kT} \right).$$

Aus (13′) erhält man dann

$$\Phi = W - kT \left\{ \log \Sigma \varrho_i + \frac{H}{kT} \frac{\Sigma \varrho_i \mu_i}{\Sigma \varrho_i} + + \frac{H^2}{2kT} \frac{\Sigma \varrho_i \alpha_i}{\Sigma \varrho_i} + \frac{H^2}{2k^2 T^2} \left[\frac{\Sigma \varrho_i \mu_i^2}{\Sigma \varrho_i} - \left(\frac{\Sigma \varrho_i \mu_i}{\Sigma \varrho_i} \right)^2 \right] \right\}$$

und schließlich aus (13″)

$$m = \frac{\Sigma \varrho_i \mu_i}{\Sigma \varrho_i} + H \left\{ \frac{\Sigma \varrho_i \alpha_i}{\Sigma \varrho_i} + \frac{1}{kT} \left[\frac{\Sigma \varrho_i \mu_i^2}{\Sigma \varrho_i} - \left(\frac{\Sigma \varrho_i \mu_i}{\Sigma \varrho_i} \right)^2 \right] \right\}. \qquad (15)$$

Nach dem Resultat (15) ist im allgemeinen schon für $H = 0$ ein magnetisches Moment vorhanden. Es verschwindet nur, wenn die statistischen Gewichte so verteilt sind, daß $\Sigma \varrho_i \mu_i$ den Wert Null hat. Das ist aber offenbar meistens der Fall. Unter der Annahme

$$\Sigma \varrho_i \mu_i = 0$$

ergibt sich dann statt (14)

$$m = H \left\{ \frac{\Sigma \varrho_i \alpha_i}{\Sigma \varrho_i} + \frac{1}{kT} \frac{\Sigma \varrho_i \mu_i^2}{\Sigma \varrho_i} \right\}. \qquad (15')$$

Damit ist allgemein bewiesen, daß die Suszeptibilität eine lineare Funktion von $1/T$ ist, solange die quadratische Näherung (14) für die Energie ausreicht und die Moleküle als unabhängig voneinander angesehen werden können. Entsprechendes gilt offenbar für die elektrische Erregung.

Man kann sich nun die Frage vorlegen, wie die Entwicklungskoeffizienten in (14) gewonnen werden können. Das aber kann offenbar geschehen, indem man sich auf die Bohrsche Theorie der Spektren stützt und aus der Spektralformel in Termdarstellung entnimmt, was die Energie des Normalzustandes im magnetischen oder elektrischen Falle ist. Offenbar wird man das erste Energieglied in (14), das das temperaturabhängige Glied in (15′) bedingt, interpretieren als durch ein magnetisches oder elektrisches Moment hervorgerufen, welches räumlich quantenhaft gerichtet ist. Das zweite Glied in (14), welches nach Ausweis des ersten Gliedes in (15′) mit der gewöhnlichen Polarisationsfähigkeit des Moleküls verknüpft ist, wird man deuten als Verzerrungsenergie der Elektronenbahnen. Aus der Art der Ableitung geht indessen hervor, daß die Beziehungen ganz unabhängig sind von den bildmäßigen Vorstellungen, die man daran anknüpfen will. Das lineare Glied in (14) entspricht in der Termdarstellung dem linearen Zeeman- bzw. Stark-Effekt, das quadratische Glied den quadratischen Effekten. Im übrigen ist die von Pauli[1]), Epstein[2]), Gerlach[3]) und Sommerfeld[4]) durchgeführte Diskussion der Curieschen Konstante auf einer Beziehung aufgebaut, welche mit (15′) identisch ist, sofern $\Sigma \varrho_i \alpha_i = 0$ angenommen wird. Im magnetischen Falle ist das offenbar gestattet, im elektrischen dagegen, bei der Diskussion der Dielektrizitätskonstanten ist eine Vernachlässigung der Polarisationsfähigkeit, d. h. des quadratischen Stark-Effektes nicht zulässig[5]).

Man kann sich Fälle denken, bei denen auch für erreichbare Feldstärken die durch (14) ausgedrückte Abhängigkeit von der Feldstärke keine genügende Darstellung ist. Betrachten wir, um einen in Einzelheiten durchgerechneten Fall ins Auge zu fassen, das Wasserstoffatom in einem höheren Quantenzustand. Dieser kommt dann, entsprechend der Sommerfeldschen Feinstruktur der Balmerlinien, in verschiedenen Modifikationen vor, deren Energiedifferenzen so gering sind, daß sie gleichzeitig in vergleichbaren Mengen vorhanden sein können[6]). Wenn man nun solche Atome einem elektrischen Felde aussetzt, tritt zunächst, nach den Rechnungen von Kramers[7]), eine Verschiebung der Energiestufen auf, welche proportional dem Quadrate der Feldstärke ist, um erst allmählich bei größeren Feldstärken in eine Verschiebung überzugehen, die linear im Felde ist und dem gewöhnlichen Stark-Effekt entspricht. Das Ganze findet statt im Bereiche experimentell erreichbarer Feldstärken. Für solche Atome hätte man also in (13) für w_i das komplizierte Gesetz zu verwenden, das jene Verschiebung der Energiestufen ausdrückt und würde das mittlere Moment nach (13″) finden. Man hätte dann den merkwürdigen Fall, daß bei steigen-

1) W. Pauli, Physik. Zeitschr. **21**, 615, 1920.
2) P. Epstein, Science **57**, 532, 1923.
3) W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **24**, 275, 1923.
4) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **19**, 221, 1923.
5) Nach den Versuchen von R. Ladenburg (Zeitschr. f. Phys. **28**, 51, 1924; Physik. Zeitschr. **26**, 685, 1925; Berl. Akad. **5**, 420, 1925) ist jetzt Aussicht vorhanden, die Beziehung zwischen dem quadratischen Stark-Effekt und der Dielektrizitätskonstante prüfen zu können.
6) Die Größenordnung der Wellenlängendifferenzen ist 0,1 Å; das entspricht einer Energiedifferenz von etwa 10^{-16} erg und diese Energie gleich kT gesetzt führt auf eine Vergleichstemperatur von 1 Grad.
7) H. A. Kramers, Zeitschr. f. Phys. **3**, 199, 1920.

der Feldstärke die elektrische Suszeptibilität von einem durch das erste Glied (15') ausgedrückten Betrage durch ein Übergangsgebiet hindurch zu einem zweiten durch das zweite Glied von (15') ausgedrückten Betrage ansteigt. Nun ist es wohl kaum zu erwarten, daß man in absehbarer Zeit mit Wasserstoffatomen höherer Quantenzustände wird experimentieren können. Aber es scheint nicht von vornherein ausgeschlossen, daß andere Atome existieren, für welche ähnliche Verhältnisse experimentell erreichbar sind.

Die magnetische Analogie zu diesen Verhältnissen steht in entsprechendem Zusammenhange mit dem Paschen-Back-Effekt. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es interessant, daß Woltjer und Kamerlingh-Onnes[1]) bei tiefen Temperaturen in einigen Fällen sehr merkwürdige Kurven für den Zusammenhang zwischen Moment und Feldstärke gefunden haben, von denen z. B. die für $COCl_2$ und $NiCl_2$ bei $2{,}3^0$ absolut den Übergang von einer kleineren Suszeptibilität in eine größere zeigen, wenn das Feld von 0 bis etwa 10000 Gauß steigt. Man wird indessen weitere Versuche abwarten müssen, bevor man in diesen Versuchen eine Analogie zum Paschen-Back-Effekt erkennen darf.

Es ist nicht sicher, ob sich unter den Atomen im Normalzustande eines finden wird, welches ein elektrisches Moment besitzt im Sinne von (14). Dagegen ist das Auftreten solcher Momente bei zusammengesetzten Molekülen nachgewiesen. Man muß nun bemerken, daß die obigen Überlegungen nicht ganz auf den letztgenannten Fall passen. Es wurde nämlich angenommen, daß es gestattet ist, von einem einzigen Normalzustande mit der Energie W auszugehen. Das aber ist nur mit genügender Annäherung richtig, solange als die anderen möglichen Zustände Energiebeträge erfordern, deren Differenz gegen W groß ist im Vergleich mit kT. Für Moleküle liegt der Fall nicht so, denn die verschiedenen möglichen Grundzustände, die hier in Betracht kommen, sind im wesentlichen nur durch die Rotationsenergie des ganzen Gebildes voneinander verschieden und die entsprechenden Energiestufen sind wegen dem relativ erheblichen Werte der Trägheitsmomente nur um Energiebeträge verschieden, die meistens wesentlich kleiner als kT sind. Eine Möglichkeit auch jetzt noch die (15') (für den elektrischen Fall) entsprechende Formel aufrecht zu erhalten ergibt sich, wenn die Termaufspaltung für alle Rotationsenergiestufen dieselbe ist. Wenn nämlich zu jeder Rotationsenergiestufe W_j eine Reihe von Zusatzenergien $w_i (i = 1 \ldots s)$ durch das elektrische Feld geschaffen werden, so erhält man für die Zustandssumme die Darstellung

$$\sigma = \sum_{(j)} \left[e^{-\frac{W_j}{kT}} \sum_1^s \varrho_i e^{-\frac{w_i}{kT}} \right],$$

was nur dann in das Produkt

$$\sigma = \sum_{(j)} e^{-\frac{W_j}{kT}} \cdot \sum_1^s \varrho_i e^{-\frac{w_i}{kT}}$$

zerfällt, falls die w_i von der Nummer j der Rotationsenergiestufe unabhängig sind. Eine ganz andere Möglichkeit, die merkwürdigerweise wieder zum gleichen Temperaturgesetz führt, wird von W. Pauli[1]) diskutiert für spezielle Moleküle vom Typus HCl. Hier ist für jede Energiestufe die Energie eine quadratische Funktion der Feldstärke und deshalb das Moment, welches einer Stufe entspricht, temperaturunempfindlich. Aber dieses Moment wird um so kleiner, je größer die Energie der Rotationsstufe ist, und außerdem ist die Verteilung der Moleküle über die Stufen naturgemäß von der Temperatur abhängig. Diese beiden Umstände erzeugen zusammenwirkend das alte Temperaturgesetz für das gesamte erregte Moment. Übrigens hat die Erfahrung das Gesetz bisher recht allgemein bestätigt[2]). Die Energiestufen der Rotation äußern sich in den Bandenspektren, die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ist demnach unmittelbar verknüpft mit dem Stark-Effekt der Bandenlinien[3]).

4. Die letzte Bemerkung steht, wie es scheint, in gewissem Zusammenhange mit einer möglichen Interpretation der in Flüssigkeiten und festen Körpern beobachteten Abweichungen vom Curieschen Gesetz. Bekanntlich hat P. Weiß, auf Grund seiner Theorie des molekularen Feldes an Stelle von (1) das Gesetz

$$\chi_m = \frac{C}{T - \Theta} \tag{16}$$

abgeleitet und es wurde in der Tat festgestellt, daß in vielen Fällen $1/\chi_m$ eine lineare Funktion der Temperatur ist, in der die für Θ charakteristische additive Konstante nicht fehlt. Immer-

1) H. R. Woltjer, Versl. Amst. Akad. 34, 494, 1925; H. R. Woltjer en H. Kamerlingh-Onnes, Versl. Amst. Akad. 34, 502. 1925.

1) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. 6, 319, 1921.

2) Zu den in meinem Artikel im Handbuch der Radiologie 6, 597 ff., 1924 angegebenen Arbeiten sind in neuerer Zeit die schönen Experimentalarbeiten von C. T. Zahn, Phys. Rev. 24, 400, 1924 und von C. P. Smyth and C. T. Zahn, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2501, 1925 hinzugekommen. Das Gesetz wird hier bestätigt für HCl, HBr, HJ und $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

3) Eine Theorie dieses Effektes bei G. Hettner, Zeitschr. f. Phys. 2, 349, 1920.

hin muß bemerkt werden, daß in vielen Fällen Θ negativ ist, was in der Weißschen Darstellung einem negativen Molekularfelde, d. h. einem Felde entspricht, welches der Polarisation entgegengesetzt gerichtet ist. Das Feld ist ferner so groß, daß es unmöglich durch die gegenseitigen magnetischen Wirkungen erklärt werden kann. Außerdem findet man, daß bei tiefen Temperaturen auch das Gesetz (16) nicht mehr genügt und die Temperaturabhängigkeit komplizierter wird, eine Erscheinung, die Kamerling-Onnes die kryomagnetische Anomalie nennt. Aus diesen und ähnlichen Gründen ist es zweifelhaft, ob man die Formel (16) mit Hilfe der Weißschen Hypothese des molekularen Feldes begründen soll[1]). Es drängt sich vielmehr die Auffassung auf, daß das Gesetz in der Form (16) selbst nur wieder eine Näherung für ein allgemeineres Temperaturgesetz ist, etwa ebenso wie van der Waals in seiner Zustandsgleichung mit dem Volumgliede $1/v - b$ die wirkliche Volumfunktion zu fassen sucht[2]).

In der Tat kommt man zu Formeln dieser Art für die Temperaturabhängigkeit, falls man für die Energie der Zustände im magnetischen Felde eine etwas allgemeinere Annahme macht, als das in 3 geschah. Wir nahmen dort an, daß die Energie des Einzelteilchens dargestellt werden konnte durch

$$W + w_i, \tag{17}$$

wobei w_i nach (14) zu berechnen sein sollte. Man wird sich vorstellen, daß die verschiedenen Werte w_i durch verschiedene Orientierungen des Elektronensystems gegen das äußere Feld zustande kommen. Wenn dann aber das Teilchen nicht völlig frei ist, sondern wie in Flüssigkeiten und Kristallen andere Atome ihm nahe benachbart sind, scheint es beinahe selbstverständlich, daß zu den verchiedenen Orientierungen schon im Felde o verschiedene Energien gehören werden. Man wird das dadurch auszudrücken versuchen, daß man nunmehr einem Quantenzustand i die Energie

$$W + \varepsilon_i + w_i \tag{17'}$$

zuschreibt, wobei ε_i die eben genannte Orientierungsenergie bedeuten mag, während w_i nach wie vor durch (14) gegeben ist.

Legt man (17') zugrunde, so ergibt sich die Zustandssumme zu

$$\sigma = e^{-\frac{W}{kT}} \sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} e^{-\frac{w_i}{kT}}$$

oder nach Potenzen von H entwickelt

$$\sigma = e^{-\frac{W}{kT}} \left\{ \sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} + \frac{H}{kT} \sum \varrho_i \mu_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} + \frac{H^2}{2kT} \sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \left(\alpha_i - \frac{\mu_i^2}{kT} \right) \right\}. \tag{18}$$

Nach (11) wird jetzt

$$\Phi = W - kT \left\{ \log \sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} + \frac{H}{kT} \frac{\sum \varrho_i \mu_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} + \frac{H^2}{2kT} \frac{\sum \varrho_i \alpha_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} + \right.$$
$$\left. + \frac{H^2}{2k^2T^2} \left[\frac{\sum \varrho_i \mu_i^2 e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} - \left(\frac{\sum \varrho_i \mu_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \right)^2 \right] \right\} \tag{18'}$$

und schließlich nach (12) das mittlere Moment

$$m = \frac{\sum \varrho_i \mu_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} + H \left\{ \frac{\sum \varrho_i \alpha_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} + \frac{1}{kT} \left[\frac{\sum \varrho_i \mu_i^2 e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} - \left(\frac{\sum \varrho_i \mu_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \right)^2 \right] \right\}. \tag{18''}$$

Soll für $H = 0$ auch $m = 0$ sein, so muß

$$\sum \varrho_i \mu_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = 0 \tag{19}$$

sein für alle Werte der Temperatur T. Das ist keine so weit gehende Bedingung, als es auf den ersten Blick scheinen mag, denn um sie zu erfüllen, ist nur nötig, daß die Termaufspaltung symmetrisch ist und einer Energiestufe mit positivem μ_i derselbe Wert ε_i entspricht, wie der entsprechenden Stufe mit negativem μ_i. Stellt man sich die μ_i vor als die Projektionen des magnetischen Momentes auf die Feldrichtung, so wird also verlangt, daß die positive und die negative Projektion dieselbe

1) Für eine eingehende Diskussion verweise ich auf meinen Artikel im Handbuch der Radiologie 6, 597 ff., 1924.

2) B. Cabrera hat neuerdings (Journ. de Phys. 6, 241, 273, 1925) eine Reihe von Gründen experimenteller Natur vorgebracht, warum eine Interpretation auf Grund der Weißschen Hypothese unwahrscheinlich ist.

Energie ε_i gegen die Umgebung bedingt. Da aber die positive in die negative Projektion übergeht, indem man den Umlaufssinn des momenterzeugenden Elektrons umkehrt und die Energie ε_i sehr wahrscheinlich auf die elektrischen Kräfte zwischen der Elekronenbahn und der Umgebung zurückgeführt werden muß, so liegt es auf der Hand, daß (19) in den meisten Fällen erfüllt sein wird. Ist das der Fall, dann nimmt (18″) die Form an

$$m = H\left\{\frac{\sum \varrho_i \alpha_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} + \frac{1}{kT}\frac{\sum \varrho_i \mu_i^2 e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}\right\}. \quad (19)$$

Schließlich kann noch die Korrektion wegen der diamagnetischen Erregung meistens vernachlässigt werden. Das erste Glied in (19) ist dann zu streichen und man erhält

$$m = \frac{H}{kT}\frac{\sum \varrho_i \mu_i^2 e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}. \quad (19')$$

Das Curiesche Gesetz ist jetzt nicht mehr erfüllt, die Temperaturabhängigkeit ist komplizierter. Nur in der Grenze für hohe Temperaturen, ergibt sich wieder das alte Resultat

$$m = \frac{H}{kT}\frac{\sum \varrho_i \mu_i^2}{\sum \varrho_i}.$$

Schreiben wir allgemein

$$m = \frac{H}{kT}\frac{\sum \varrho_i \mu_i^2}{\sum \varrho_i}\tau(T), \quad (20)$$

so ist demnach die Korrektionsfunktion τ dargestellt in der Form

$$\tau = \frac{\sum \varrho_i \mu_i^2 e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \Big/ \sum \varrho_i \mu_i^2}{\sum \varrho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \Big/ \sum \varrho_i}. \quad (21)$$

Es liegt nahe, $\tau(T)$ nach negativen Potenzen der Temperatur zu entwickeln; man erhält dann in erster Näherung

$$\tau = 1 + \frac{1}{kT}\left(\frac{\sum \varrho_i \varepsilon_i}{\sum \varrho_i} - \frac{\sum \varrho_i \varepsilon_i \mu_i^2}{\sum \varrho_i \mu_i^2}\right) + \cdots \quad (21')$$

Betrachtet man andererseits das Weißsche Gesetz in dem oben dargelegten Sinne, so wird man auf die Entwicklung

$$\tau = 1 + \frac{\Theta}{T} + \cdots \quad (22)$$

geführt. Ist das Weißsche Gesetz wirklich ein Näherungsgesetz, so sollte also die charakteristische Temperatur Θ die Bedeutung haben, welche aus der Gleichung

$$\left.\begin{aligned} k\Theta &= \frac{\sum \varrho_i \varepsilon_i}{\sum \varrho_i} - \frac{\sum \varrho_i \varepsilon_i \mu_i^2}{\sum \varrho_i \mu_i^2} = \\ &= \sum\left(\frac{\varrho_i}{\sum \varrho_i} - \frac{\varrho_i \mu_i^2}{\sum \varrho_i \mu_i^2}\right)\varepsilon_i \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

hervorgeht. Eine Schwierigkeit bezüglich des Vorzeichens von Θ ist nicht vorhanden, denn aus (23) kann sich Θ offenbar ebensowohl positiv wie negativ ergeben.

5. Es dürfte erwünscht sein, die allgemeinen Überlegungen in 4 durch einige spezielle Beispiele zu illustrieren.

Es sei zunächst ein einfachster Fall angenommen, daß das Moment nur in Richtung des Feldes und entgegengesetzt zeigen kann. Beide Lagen mögen dasselbe statistische Gewicht ϱ haben und seien durch dieselbe Energie ε ausgezeichnet. Nach (19′) wird in diesem Falle streng

$$m = \frac{H}{kT}\mu^2,$$

d. h. das Curiesche Gesetz gilt ohne Korrektur.

Als zweiter Fall sei angenommen, daß ein Elementarmoment 2μ existiert, welches in der Feldrichtung die 4 Projektionen $+2\mu$, -2μ, $+\mu$, $-\mu$ aufweisen kann. Die beiden ersten Lagen seien durch die Energie ε_2, die beiden letzten durch die Energie ε_1 gekennzeichnet; die statistischen Gewichte seien für alle gleich. In diesem Falle wird nach (19′)

$$m = \frac{H}{kT}\frac{5}{2}\mu^2 \frac{\frac{4}{5}e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \frac{1}{5}e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{\frac{1}{2}e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \frac{1}{2}e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}.$$

Es ist also in diesem Falle das Curiesche Gesetz nicht erfüllt, denn es tritt die Korrektionsfunktion

$$\tau = \frac{\frac{4}{5}e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \frac{1}{5}e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{\frac{1}{2}e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \frac{1}{2}e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}} = 1 + \frac{3}{5}\mathfrak{T}\mathrm{g}\,\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2kT}$$

hinzu. Wie aus dieser Darstellung oder auch aus (23) hervorgeht, ist diese Aussage in erster Näherung gleichbedeutend mit einem Ansatze nach Weiß, in dem die charakteristische Temperatur Θ definiert ist durch die Beziehung

$$k\Theta = \frac{3}{10}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2).$$

Ob sich ein positiver oder negativer Wert von Θ ergibt, hängt also lediglich davon ab, ob ε_1 größer oder kleiner als ε_2 ist, d. h. davon, ob man Energie gewinnt oder leisten muß, wenn das Moment von der schiefen Lage in die parallele Lage übergeführt wird. Auch die

Größenordnung der in Frage kommenden Energiedifferenz macht keine Schwierigkeiten, denn sie ist gleich der Äquipartitionsenergie eines linearen Oszillators bei der Temperatur Θ, was ja außerordentlich klein ist, gegen die für gewöhnlich im Atominnern vorhandenen Energiestufen und gut durch Wirkungen von außen bedingt sein kann.

Zürich, 15. Dezember 1925.

(Eingegangen 15. Dezember 1925.)

Über das spezielle Relativitätsprinzip und die Grenzgeschwindigkeit.

Von Robert Bass.

Zusammenfassung: Es wird des Näheren ausgeführt, wieso in der speziellen Relativitätstheorie die Existenz von Wirkungen, die sich schneller als das Licht fortpflanzten, streng genommen nicht widerlegt ist. Würde man zur Definition der Zeit eine eventuelle Überlichtgeschwindigkeit verwenden, so käme man unter Umständen auch zur gewöhnlichen Relativitätstheorie. Ein Gedankenexperiment Thirrings und seine Deutung.

Unter dem Kausalgesetz verstehen wir hier die Aussage, daß für alle Ereignisse irgendwelche vorhergehende Ereignisse notwendig und gewisse vorhergehende Ereignisse hinreichend sind. Dabei heißt nach einer Definition von Reichenbach[1]), die mit dem Erleben in Einklang steht, ein 1. Ereignis früher als ein 2. am selben Raumpunkt, wenn ein Lichtsignal vom 1. zum 2. gelangen kann.

Wir erfahren aus der Lorentz-Transformation, daß 2 Ereignisse, die in einem Koordinatensystem K im Raumabstande Δx und im Zeitabstande $\Delta t > 0$ in einer gewissen zeitlichen Reihenfolge stattfinden, in einem andern Koordinatensystem K' beobachtet in verkehrter Reihenfolge stattfinden müssen und zwar dann und nur dann, wenn $\frac{\Delta x}{\Delta t} > \frac{c^2}{v}$, d. h. $\Delta t' < 0$ ist[2]). Zum Interessantesten gehört es nun, was geschehen müßte, wenn eines dieser Ereignisse die Wirkung des andern wäre. Die Umkehrung ist nur dann und immer dann möglich, wenn der Raumbestand größer ist, als der Lichtweg in der Zeitdifferenz der beiden Ereignisse, wenn also das zweite schon eingetreten sein muß, bevor es ein Lichtstrahl, der vom ersten ausgegangen ist, erreicht haben kann. Um nun der anscheinend paradoxen Folge auszuweichen, daß ein Ereignis früher stattfinden könne als seine Ursache oder auch nur gleichzeitig mit ihr, nehmen die Relativitätstheoretiker meistens an, daß sich jede Wirkung höchstens mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen kann. Außer diesem Paradoxon, das mehr erkenntnistheoretischer als physikalischer Art ist, läßt sich aber in der Physik kein Grund dafür angeben, daß sich Wirkungen höchstens mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen können. Darauf hin weist uns auch eine Stelle in einer Abhandlung von Einstein[1]), in der es heißt, daß ein Stattfinden der Wirkung vor der Ursache dem Charakter unserer gesamten Erfahrung widerspreche (d. h. meines Erachtens nicht dem Inhalt), aber rein logisch keinen Widerspruch enthalte. Nimmt man nun ein solches Vorhergehen der Wirkung im Falle unserer Formel an, so folgt aus $\Delta t' < 0$ unbedingt $\frac{\Delta x}{\Delta t} > \frac{c^2}{v}$ und eine Überlichtgeschwindigkeit ist gegeben[2]). Die Tatsache über das Verhältnis der gewöhnlichen Geschwindigkeiten zu der des Lichts ist erstens die, daß bis jetzt keine größeren Geschwindigkeiten beobachtet wurden. Zweitens kann nach dem Kraftgesetz eine endliche Kraft ein mit Masse begabtes Ding in keiner endlichen Zeit bis zur Lichtgeschwindigkeit beschleunigen. Drittens kann nach dem Additionstheorem der Geschwindigkeiten die Zusammensetzung von Unterlichtgeschwindigkeiten niemals Lichtgeschwindigkeit ergeben. Viertens hätte ein mit Lichtgeschwindigkeit bewegter Körper wegen der Null im Nenner keine definierte Energie. Fünftens wären nach der Lorentz-Transformation und dem Massengesetz Raum-, Zeit- und Massenabmessungen von Körpern, die mit Überlichtgeschwindigkeit bewegt werden, imaginär. Aber eine Wirkung ist im allgemeinen kein Körper[3]), und die Überlichtgeschwindigkeit einer solchen brauchte ja ebensowenig aus Unterlichtgeschwindigkeiten zusammengesetzt sein, als es die Lichtgeschwindigkeit ist, die ja auch existiert. Außer-

1) Bericht über eine Axiomatik der Einsteinschen Raum—Zeit-Lehre. Physik. Zeitschr. 22, 683, 1921.

2) Aus $\Delta t' = \frac{\Delta t - \frac{v}{c^2}\Delta x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$.

1) Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 4, 411, 1907. Über das Relativitätsprinzip und die aus demselben gezogenen Folgerungen, § 5, S. 424.

2) Der Nachweis der kausalen Verknüpfung kann in diesem Fall auf den gewöhnlichen zurückgeführt werden, indem man von einem Koordinatensystem ausgeht, in dem die Reihenfolge der Ereignisse normal ist.

3) Wäre die Energieübertragung mit Überlichtgeschwindigkeit im Raume unmöglich, so kann rein logisch noch eine gedacht werden, die sich vermittelst anderer hypothetischer Dimensionen den Weg abkürzt, so daß im Raum selbst betrachtet eine unstetige Überlichtgeschwindigkeit erschiene. Wirkungsübertragung ohne Energieübertragung ist zwischen nichtphysischen Realitäten denkbar, zwischen physischen mit dem Energieprinzip nicht vereinbar, wenn sie nur in einer Energieänderung bestehen kann.

dem ist die Relativitätstheorie der Physik entsprungen. Ob sie uns über die Ablaufsgeschwindigkeit von Vorgängen in anderen Gebieten der Welt, z. B. im Gebiet des Lebens und der Seele etwas aussagt, wissen wir erst, wenn der Zusammenhang zwischen den physischen und den anderen Gebieten klargestellt ist.

Man könnte den Einwand machen, daß eine Überlichtgeschwindigkeit mit der Relativitätstheorie nicht vereinbar sei, denn dann müßte man die Zeit mit ihrer Hilfe und nicht mit Hilfe der Lichtgeschwindigkeit definieren und messen. Deswegen wollen wir auseinandersetzen, warum man gerade das Licht zur Definition der Zeit verwendet. Daß das Licht gleiche Wege in gleichen Zeiten zurücklegt, ist nach Einstein eine Definition[1]. Aber man sieht leicht, daß diese physikalische Definition mit dem psychischen Erleben gleichförmiger Bewegung in Einklang steht, wie es aus einer Gleichzeitigkeit verschiedener Ereignisse an nahezu demselben Orte bestimmt werden kann. Eine solche Gleichzeitigkeit kann man nach Einstein annehmen, „ohne für diese fundamentale Tatsache eine Definition zu geben[2]). Wenn man einen Lichtstrahl zwischen zwei parallelen Spiegeln senkrecht hin und her laufen läßt, so kann man erstens durch Definition festlegen, daß die Zeit eines Hinweges des Lichtes gleich der Zeit eines Rückweges ist. Daß dann das Licht beim zweiten Hinweg die gleiche Zeit braucht wie beim ersten, läßt sich aber unter gewissen Voraussetzungen beweisen. Man nimmt zu diesem Zwecke einen zweiten Apparat, der genau so beschaffen ist wie der erste und läßt in diesem einen zweiten Lichtstrahl sehr nahe dem Lichtstrahl im ersten Apparat gleichzeitig[3]) mit dem Beginn des zweiten Hinweges des ersten Lichtstrahles zu laufen beginnen. Wird nun wieder durch unmittelbares Erleben festgestellt, daß die Ankunft des zweiten Lichtstrahles am Ende seines ersten Hinweges gleichzeitig mit der Ankunft des ersten Lichtstrahles am Ende seines zweiten Hinweges stattfindet, so darf man sagen, daß auch der zweite Hinweg des ersten Lichtstrahles die gleiche Zeit braucht wie sein erster Hinweg und zwar dann, wenn man in diesem Fall das Kausalgesetz und die Homogenität des Raumes insofern voraussetzt, als man annimmt, daß die Vorgänge in den beiden gleichbeschaffenen Apparaten gleich verlaufen. Unter Homogenität (und Isotropie) des Raumes müssen wir, da wir das Wort Zeit noch nicht aussprechen dürfen, den Umstand verstehen, daß ein Körper alle seine Eigenschaften unabhängig davon hat, ob er durch relative Translation oder Rotation in eine neue Lage gebracht wird oder nicht. Über die Zeit sagen wir dabei nichts; wir betrachten nur die Zustände im Raum. Diese Betrachtungsweise ist genau so zulässig wie jede, die von einem n-dimensionalen Gebilde zu bestimmten Zwecken nur $n-1$ dimensionale Schnitte berücksichtigt. Die Vergleichungen der Einzelzeiten der Lichtstrahlen kann man sich nun beliebig fortgesetzt denken und unter der Isotropieannahme auch auf die Rückwege anwenden, wenn man einen der Apparate umdreht; wodurch dann bewiesen ist, daß die Lichtgeschwindigkeit gleichförmig ist, wenn keine kleineren als die Spiegelabstände betrachtet werden[1]). Wir dürfen also unter den genannten Voraussetzungen annehmen, daß die Zeiten, die wir mit gleichen Wegen der Lichtstrahlen messen, einander gleich sind, so daß wir die Vorrichtung stets als Uhr verwenden dürfen und mit ihrer Hilfe mechanische Uhren durch die Forderung eichen können, daß gleichen Lichtstrahlwegen auch gleiche Zeigerwege entsprechen sollen. Dies wird auch mit raumzeitlichen Koinzidenzen festzustellen sein. Man kann zur Definition der Zeit auch andere Geschwindigkeiten als die des Lichtes verwenden. Zur speziellen Erläuterung diene folgende Überlegung: Wenn das Einsteinsche Additionstheorem der Geschwindigkeiten nach Lichtzeit richtig ist, dann muß es mit Uhren, die mit dem Licht im obigen Sinne geeicht und sychronisiert wurden, an Vorgängen beobachtet werden können.

Zu diesem Zwecke ist folgendes Verfahren geeignet: Man eicht und synchronisiert in einem Koordinatensystem K 2 Uhren an verschiedenen Stellen der X-Achse und verwendet zu diesem Zweck eine Lichtquelle, die in K ruht. Eine Periode der Uhren nennt man 1 Sekunde und überträgt dann die Uhren auf die sehr nahe und parallele X'-Achse des Systems K', das sich relativ zu K mit der Geschwindigkeit v bewegt. Nun nennt man eine Periode der Uhren im System K' „1 Sekunde in K'" und synchronisiert die Uhren mittels der Strahlen einer in K' festen Lichtquelle noch einmal. Ein nochmaliger Eichungsversuch würde zeigen, daß die Uhren ihren gleichförmigen Gang beibehalten haben. Dann eicht und synchronisiert man im System K noch einmal 2 Uhren auf die beschriebene Art. Mittels dieser Zeitmesser und mit Maßstäben

1) Abhandlungen über die Grundlagen der speziellen Relativitätstheorie.

2) Vgl. Anm. 1, S. 74, Spalte rechts.

3) Im psychologischen Sinne.

1) Der Beweis für die Gleichförmigkeit der Lichtgeschwindigkeit mag wegen seiner Voraussetzungen bekämpft werden; seine Bedeutung wird aber weiter unten bei der Betrachtung einer ungleichförmigen Geschwindigkeit schärfer hervortreten.

in K und K' kann man nun die Zusammensetzung von Geschwindigkeiten beobachten. Ein Beobachter in K' mißt die Geschwindigkeit eines Vorgangs und findet sie in der X'-Richtung zu w cm/sec. Ein Beobachter in K findet die Geschwindigkeits-X-Komponente des besagten Vorgangs zu W und die des Koordinatensystems K' zu v cm/sec. Dann muß nach der speziellen Relativitätstheorie aus vielen derartigen Messungen der Beobachter die Formel hervorgehen:

$$\frac{v + w}{1 + \frac{vw}{c^2}} = W.$$

Nun denken wir uns eine Wirkungsquelle, die in K, bzw. in K' ruhend angebracht, Wirkungen aussendet, deren Geschwindigkeit in allen Richtungen mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit verglichen in K bzw. K' gleichförmig ist. Daß es derartige Geschwindigkeiten gibt, ist eine bekannte Tatsache. Ein Eisenbahnzug z. B. würde unter der Voraussetzung konstanter Antriebskraft, konstanter Reibung und konstanten Luftwiderstandes von seinem jeweiligen Bahndamm aus beurteilt mit der Lichtgeschwindigkeit verglichen gleichförmig fahren, ob er dies auf der Erde oder auf einem anderen Stern täte. Unter den genannten Voraussetzungen müssen in beiden Systemen Uhren hinsichtlich ihres gleichförmigen und synchronen Ganges gleich sein, ob sie mit dem Lichte oder mit jenem anderen Vorgang hergestellt werden. Nehmen wir dessen Geschwindigkeit nun größer als die Lichtgeschwindigkeit an, so gehen die Uhren gleich, ob man auch eine speziell beschaffene Überlichtgeschwindigkeit zur Definition der Zeit verwendet hätte; und da das Additionstheorem das Prinzip von der Konstanz der Vakuumlichtgeschwindigkeit als Sonderfall enthält, dieses aber die Lorentz-Transformation nach sich zieht, so würde man auch ~~mit einer Definition der~~ Zeit nach einer Überlichtgeschwindigkeit unter diesen Umständen zur gewöhnlichen Physik kommen. Dadurch erhält auch folgender Satz von Einstein einen spezielleren Sinn[1]), „... welche Art von Vorgängen man für eine solche Zeitdefinition wählt, ist an sich gleichgültig. Man wird aber mit Vorteil für die Theorie nur einen solchen Vorgang wählen, von dem wir etwas Sicheres wissen. Dies gilt von der Lichtausbreitung im leeren Raum im höheren Maße als von allen anderen in Betracht kommenden Faktoren — dank den Forschungen von Maxwell und H. A. Lorentz“. Nur eine ungleichförmige Bewegung ist zur Messung der Zeit dann nicht geeignet, wenn man physikalisch unter Gleichzeitigkeit dasjenige verstehen will, was auch psychologisch als solche erlebt wird. Es wäre ja grundsätzlich möglich, die Zeit so zu definieren, daß z. B. unter gleichen Zeiten solche verstanden werden, die gleichen Wegen eines fallenden Steines entsprechen. Aber brächte man dann eine Vorrichtung so an, daß ein zweiter Stein eng neben dem ersten zu fallen beginnt, wenn der erste schon ein Stück gefallen ist, so bemerkte man, daß die beiden Steine, die einen psychologischen Moment nebeneinander waren, am Ende ihres Weges nicht psychologisch gleichzeitig ankommen, daß also unter den obigen Kausalitätsvoraussetzungen die Geschwindigkeit des Steines weiter unten eine andere ist, als oben. Derart wäre die Festsetzung, daß ein Stein mit konstanter Geschwindigkeit fällt oder allgemein, daß eine Geschwindigkeit, die, mit der Lichtgeschwindigkeit verglichen, ungleichförmig ist, konstant sei, mit dem psychologischen Gleichzeitigkeitserlebnis im Widerspruch und insofern unpraktisch. Verbieten kann einem allerdings diese Festsetzung niemand. Aber da eben daraus die Willkürlichkeit der Zeitdefinition hervorgeht, kommt man wieder zum Ergebnis, daß einem auch niemand verbieten kann, gerade das Licht zur Zeitdefinition zu verwenden, was es auch immer für Geschwindigkeiten geben möge; zumal ja der Umstand, daß wir von der Lichtausbreitung im Vakuum etwas Sicheres wissen, durch die eventuelle Entdeckung einer Überlichtgeschwindigkeit nicht berührt würde.

Die Widerspruchslosigkeit der zwei Annahmen, spezielle Relativitätstheorie und Überlichtgeschwindigkeit geht daraus hervor, daß die letztere mit den kinematischen Grundformeln der Relativitätstheorie vereinbar ist; was in Rechnungen gezeigt werden soll. Die dynamischen Formeln kommen hier nicht in Betracht, da es sich nicht um Körper handelt. Bei dieser Gelegenheit mögen auch einige Beziehungen hergeleitet werden, die Eigenschaften einer gleichförmigen Überlichtgeschwindigkeit zeigen.

Es werden zwei Punktereignisse betrachtet, die im Koordinatensystem K mit den Koordinaten x_1, t_1 bzw. x_2, t_2 auf der X-Achse im Längsabstande Δx und im Zeitabstande Δt stattfinden. Dann ist ihr Längs- bzw. Zeitabstand im Koordinatensystem K', das sich mit paralleler X'-Achse relativ zum ersten mit der Geschwindigkeit v bewegt

$$\text{I.} \quad \Delta x' = \frac{\Delta x - v\Delta t}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad \Delta t' = \frac{\Delta t - \frac{v}{c^2}\Delta x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}};$$

1) Vier Vorlesungen über Relativitätstheorie. Vieweg.

II. $$\frac{\Delta x'}{\Delta t'} = \frac{\frac{\Delta x}{\Delta t} - v}{1 - \frac{v}{c^2}\frac{\Delta x}{\Delta t}}.$$

Diese Formel ist richtig, ohne daß etwas über das Verhältnis des Δx zum Δt ausgemacht wird. Da sie unter gewissen Voraussetzungen das Additionstheorem der Geschwindigkeiten ist, so sehen wir, daß dieses auch noch gilt, wenn $\frac{\Delta x}{\Delta t} > c$. Um die Formel zum Additionstheorem der Geschwindigkeiten zu machen, muß man nur annehmen, daß ein Ereignis durch das andere bewirkt wird. v ist natürlich $< c$, denn es ist die Geschwindigkeit eines Körpers.

Wählt man $\frac{\Delta x}{\Delta t} > c$, so muß auch $\frac{\Delta x'}{\Delta t'} > c$ sein, solange der Nenner im Additionstheorem positiv ist, denn aus

$$\frac{\frac{\Delta x'}{\Delta t'} + v}{1 + \frac{v}{c^2}\frac{\Delta x'}{\Delta t'}} > c$$

folgt $\frac{\Delta x'}{\Delta t'} > c$.

Beachtet man unter Voraussetzung von $\Delta x > 0$, $\Delta t > 0$ die Konsequenzen von I

III. $$\Delta x' \lesseqgtr 0, \text{ wenn beziehungsweise } \frac{\Delta x}{\Delta t} \lesseqgtr v \text{ und}$$
$$\Delta t' \lesseqgtr 0, \quad \text{„} \qquad \text{„} \qquad \frac{\Delta x}{\Delta t} \gtreqless \frac{c^2}{v} \text{ ist}$$

(bei $\Delta x \lesseqgtr 0$ bzw. $\Delta t \lesseqgtr 0$ gelten für $\Delta t' > 0$ die Formeln:

III' $$\frac{\Delta x'}{\Delta t'} \lesseqgtr -v \text{ bzw. } \frac{\Delta x'}{\Delta t'} \lesseqgtr -\frac{c^2}{v}\Big),$$

so erhält man für

$$c < \frac{\Delta x}{\Delta t} < \frac{c^2}{v} \text{ auch } c < \frac{\Delta x'}{\Delta t'}, < \infty$$

und für $\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{c^2}{v}$ auch $\frac{\Delta x'}{\Delta t'} = \infty$ und zwar im Sinne einer „vollzogenen" Unendlichkeit; die Wirkung braucht zur Durchmessung der endlichen Strecke $\Delta x'$ keine Zeit. Daher geht der Geschwindigkeitsbegriff verloren; „unendliche Geschwindigkeit" ist nur ein passender Name.

Mit $\frac{\Delta x}{\Delta t} > \frac{c^2}{v}$ wird $\frac{\Delta x'}{\Delta t'} < 0$, wobei $\Delta x' > 0$; die Wirkung läuft in der Zeit zurück.

Die Fälle $\frac{\Delta x}{\Delta t} < v$ brauchen hier nicht diskutiert zu werden.

Nun könnte noch der Einwand erhoben werden, eine Wirkung mit Überlichtgeschwindigkeit sei deshalb nicht möglich, weil vermittelst einer solchen ein Ereignis in K in einem Koordinatensystem K' früher wahrgenommen werden könnte, als es zufolge der Lorentz-Transformation in ihm stattgefunden hat, dagegen später, als es in K stattgefunden hat; woraus hervorginge, daß die Lorentz-Transformation die Zeit nicht richtig transformiere. Untersuchen wir deshalb folgende Frage: Auf der X-Achse im System K sende ein Ereignis x_1, t_1 eine Wirkung mit der Geschwindigkeit w aus. Das System K' bewege sich mit der X'-Achse in der X-Achse mit der Geschwindigkeit v; a) zu welcher Zeit t_1' findet dort das Ereignis statt?, b) zu welcher Zeit t_2' gelangt ein Wirkungsstrahl zu einem Beobachter in x_2'?

IV. $$\begin{cases} \text{a) } t_1' = \dfrac{t_1 - \frac{v}{c^2}x_1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad \text{b } \alpha)\ t_2' = \dfrac{t_2 - \frac{v}{c^2}x_2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \\ \beta)\ x_2' = \dfrac{x_2 - vt_2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c_2}}}, \quad \gamma)\ t_2 = t_1 + \dfrac{x_2 - x_1}{w}. \end{cases}$$

Aus diesen 3 Gleichungen mit den Unbekannten x_2, t_2, t_2' ergibt sich

V. $$t_2' = (w \cdot t_1 - x_1)\frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{w - v} + \frac{x_2'}{w'}.$$

Zum Vergleich mit t_1' kann man auch die aus IV. b, α und γ genommene Formel verwenden:

VI. $$t_2' = \frac{t_1 + \frac{x_2 - x_1}{w} - \frac{v}{c^2}x_2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Die Forderung $t_1' = t_2'$ hat dann, wie zu erwarten, die singuläre Lösung $x_1 = x_2$ und die reguläre Lösung $w = \frac{c^2}{v}$; auf den Raumpunkt des Beobachters kommt es nicht an und w liegt über c und selbstverständlich gerade dort, wo es w' unendlich macht. Allgemein sind die Beziehungen verbunden $t_2' \lesseqgtr t_1'$ und $w \gtreqless \frac{c^2}{v}$. Somit gibt es Werte von w, die je nach Größe von v sehr beträchtlich über c liegen und die Ablaufsfolge nicht verändern. Wenn $w > \frac{c^2}{v}$, so ist es nicht korrekt zu sagen, man sehe das Ereignis „bevor es stattgefunden habe"; sondern man würde dann ein bewirktes Ereignis, das

Eintreffen des Wirkungsstrahles in $x_2' = x_2$ vor dem bewirkenden, der Absendung des Strahles in x_1 wahrnehmen. Das Resultat ist naturgemäß mit den Formeln III identisch. Ferner könnte man das Punktereignis als zerlegt auffassen. Einen Teil „schickt es in der Zeit zurück". Ein einziges Ereignis ist es nur in x_1 selbst. Im Entartungsfalle $v = c$ wird wie t_1' auch t_2' sinnlos; das sieht man aus VI. sofort; in V. wird

$$w' = \frac{w - c}{1 - \frac{w}{c}} = -c,$$

daher ist nach III'. mit $\frac{\Delta x'}{\Delta t'} = -\frac{c^2}{c}\,\Delta t = 0$, w undefiniert und der erste Term von V. sinnlos. Grenzwertberechnungen sind nicht gestattet, weil ja nicht vorausgesetzt wird, daß v sich c nähert, sondern daß $v = c$ ist.

Fragen wir, wie weit die Rückverlegung gehen kann. so erhalten wir die Antwort

$$\text{VII.} \qquad t_1' - t_2' = \left(\frac{v}{c^2} - \frac{1}{w}\right)\frac{x_2 - x_1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

also bei geeigneter Wahl der Größen beliebig weit. Auch $t_2 = t_1'$ ist daher erfüllbar. Wegen

$$t_2 = \frac{t_1 - \frac{v}{c^2}x_1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

erhält man die nötige Geschwindigkeit zu

$$\text{VIII.} \quad v = \frac{x_1 t_1 \pm t_2\sqrt{x_1^2 + c^2(t_2^2 - t_1^2)}}{(x_1/c)^2 + t_2^2}.$$

Wie eine Zeitdifferenz mit Hilfe des Wirkungsstrahles im fixen Punkt x_2' wahrgenommen wird, lehrt die Gleichung V., wenn man sie differenziert:

$$\text{IX.} \qquad \Delta t_2' = (w\,\Delta t_1 - \Delta x_1)\frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{w - v}.$$

Verlangt man $\Delta t_1' = \Delta t_2'$, daß die „wirkliche" und die beobachtete Zeitdifferenz gleich sein sollen, so erhält man $w = \frac{c^2}{v}$, wobei $\frac{\Delta x_1}{\Delta t_1} \mp v$ ist.

Herr Professor Thirring hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß die Annahme einer Überlichtgeschwindigkeit zu folgender Konsequenz führt: Ein Beobachter auf der Erde entsendet ein schneller als das Licht laufendes Signal, indem er z. B. auf einen Knopf drückt. Ein Beobachter auf dem Planeten Neptun empfängt das Signal, antwortet sofort und der Mann auf der Erde erhält nun die Antwort, bevor er noch die Frage abgeschickt hat. Das führt zu einem Konflikt mit der Willensfreiheit.

Wenn wir diesen Gedanken, der die gleiche Richtung der psychologischen und physikalischen Zeit voraussetzt, rechnerisch verfolgen, so können wir so vorgehen: Wir betrachten der Einfachheit halber nur den Fall, daß ein Beobachter in K vom Punkte x_1 auf der X-Achse zur Zeit t_1 einen Strahl längs der X-Achse mit der Geschwindigkeit w aussendet; dieser kommt zur Zeit t_2 im Punkte x_2 an. Von K' aus beurteilt, das sich relativ zu K mit paralleler X'-Achse mit der Geschwindigkeit v bewegt, hat die Absendung die Koordinaten x_1', t_1' und die Ankunft die Koordinaten x_2', t_2'. Dann wird der Strahl in x_2' sofort reflektiert und zwar so, daß er nun relativ zu K' die Geschwindigkeit $-w$ hat. Er kommt zur Zeit t_3' in x_3' bzw. zur Zeit t_3 in x_1 wieder an. Dann folgt aus $t_2 = t_1 + \frac{x_2 - x_1}{w}$ sowie der zu VII. analogen Gleichung

$$t_2 - t_3 = -\left(\frac{v}{c^2} - \frac{1}{w}\right)\frac{x_3' - x_2'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

und aus den Formeln

$$x_3' = \frac{x_1 - v t_3}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad x_2' = \frac{x_2 - v t_2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

die Beziehung

$$\text{X.} \qquad t_1 - t_3 = \frac{\left(\frac{v}{c^2} - \frac{1}{w}\right)\left(1 - \frac{v}{w}\right) - \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)\frac{1}{w}}{1 - \frac{v^2}{c^2} + v\left(\frac{v}{c^2} - \frac{1}{w}\right)} \cdot (x_2 - x_1).$$

Und z. B. für $w > \frac{2c^2}{v} > 0$ wird $t_1 - t_3 > 0$.

Dies läßt sich folgendermaßen deuten: Da die Antwort vor der Frage erfolgt, könnte man den Einwand machen, daß der Beobachter, wenn er die Antwort erhalten hat, dann plötzlich die Frage unterlassen könnte, sei es aus freiem Willen oder weil er gewaltsam daran verhindert wird; in diesem Falle wäre dann die Wirkung ohne Ursache eingetreten, hätte aber gerade so gut nicht eintreten können. Das ist nun ganz und gar unmöglich; denn es besteht eine vollkommene Abhängigkeit des früheren Ereignisses vom späteren. Entweder der Beobachter wird auf den Knopf drücken, dann wird er unter Umständen die Antwort schon früher erhalten haben oder er wird nicht auf den Knopf drücken, dann kann er die Antwort nicht erhalten haben; hat er sie also bekommen, so ist es unmöglich, daß er am Abdrücken ver-

hindert werden oder dieses unterlassen könne. Das eine Ergebnis ist daher das folgende: In den Fällen, in denen ein Vorgang mit Überlichtgeschwindigkeit ausgelöst werden würde, könnte dies durch nichts mehr verhindert werden, wenn schon Wirkungen stattgefunden haben; oder es müßte ein äquivalenter Vorgang stattfinden. (Voraussetzung ist dabei natürlich, daß man Geschehenes nicht ungeschehen machen kann. Sollte die Verhinderung aus physikalischen Gründen möglich sein, so wäre in dieser Hinsicht der Wille gebunden.) Auch ohne Rücksendung ist eine Verhinderung der Ursache von einem Koordinatensystem aus, in dem die Reihenfolge verkehrt ist, nicht möglich, wenn die Wirkung schon stattgefunden hat.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Möglichkeit von Wirkungen mit Überlichtgeschwindigkeit aus physikalischen Gründen vorläufig nicht streng widerlegt ist; der Kausalsatz aber ist nach Untersuchungen von Helmholtz[1]), Planck[2]), Schlick[3]) u. a. keine schlechthin notwendige Behauptung, sondern nur eine der Erfahrung entstammende Hypothese.

1) Schriften zur Erkenntnislehre, Springer.
2) Kausalgesetz und Willensfreiheit, Springer.
3) Allgemeine Erkenntnislehre, Springer.

(Eingegangen 17. Dezember 1925.)

Über elektrische Entladungsfiguren, welche mittels glühendem Gleitpol auf photographischen Platten erhalten wurden.

Von K. Gorbatscheff.

Für Erzeugung elektrischer Entladungsfiguren auf photographischen Platten bediente ich mich einer Versuchsanordnung mit zwei Entladungsgefäßen, die schon in einer früheren Mitteilung[1]) beschrieben worden ist. Zur Herstellung der Endladungsfiguren mittels glühenden Gleitpols benutzte ich eine modifizierte Versuchsanordnung (Fig. 1). In dieser Versuchsanordnung ersetzte ich einen Messingkegel *C* durch eine Platinöse[2]) *G*, welche ich durch Strom erhitzte. Diese Platinöse machte ich aus einem Stück Platindraht (Durchmesser 0,15 mm, Länge 3 cm).

Die Enden dieses Platindrahtstückes waren in die durchgesägten Enden zweier dicker Kupferdrähte (Durchmesser 2,5 mm, Länge 25 cm) eingelötet. Die Kupferdrähte isolierte ich voneinander mittels einer Glasröhre und befestigte sie in dem vertikal stehenden Teil des T-förmigen Glasrohres *B*, so daß die Platinöse die lichtempfindliche Schicht einer photographischen Platte *E* berührte. Diese Platinöse verbinde ich einerseits mit Messingkegel *C* und einem Induktoriumspol, anderseits schaltete ich sie in einen Heizstromkreis ein, der vollständig auf isolierenden Unterlagen steht. Zur Temperaturmessung der erhitzten Platinöse bediente ich mich des Amperemeters *A* des Heizstromkreises. Zur Eichung der Amperemeterablesungen in Temperaturgraden machte ich eine Untersuchung über den Zusammenhang zwischen dem Widerstand eines Platindrahtes (Durchmesser 0,15 mm, Länge 58 cm) und der Stromstärke, die diesen Platindraht erhitzte.

Die Stromstärke im Induktoriumprimärkreis hatte ich so reguliert, daß die maximale Funkenlänge zwischen Funkenmikrometerpolkugeln (Durchmesser 2,5 cm) *M* (Fig. 1) 5 mm betrug. Die entsprechende Spannung zwischen den Gleitpolen *C* und *G* und den Messingböden *D* und *D* war ungefähr 17,4 KV.

Der Einfluß verschiedener Eigenschaften von lichtempfindlichen Schichten und Beschaffenheiten von Glasplatten eliminiere ich möglichst, indem ich eine photographische Platte (10 × 15 cm) durchschneide und deren beide Hälften auf die Messingböden *D*, *D* legte. Nach Unterbrechung des Primärstromes und Entwicklung der photographischen Platten erhielt ich zwei elektrische Entladungsfiguren: eine gewöhnliche, erhalten mittels kalten Gleitpols (Messingkegel), und eine andere, erhalten mittels erhitzten Gleitpols (Platinöse).

Negative Entladungsfiguren.

Die gewöhnlichen Entladungsfiguren sind bekannt und von mir nur zur Bestimmung der Gleitspannung und zum Vergleich mit den mittels glühenden Gleitpols erhaltenen Entladungsfiguren hergestellt.

Die gewöhnliche negative Entladungsfigur, die erhalten wurde auf photographischen Platten mittels kalten Gleitpols, besteht aus einem kreisförmigen hellen Fleck mit dunklen Radien (Polbüschel) und Ladungskanälen, die auf ihren Knickungen und Spaltungen „Zwischenbüschel" und an ihren Enden „Endbüschel" zeigen[1]).

1) „L'influence de l'ionisation sur le décharge glissant dans l'air avec une pression atmosphérique et temperature ordinaire". Tiflis 1923.
2) Diese Vorrichtung hatte Wesendonck in seinen Versuchen über Büschelentladungen und Lichtenberg Figuren benutzt. Wied. Ann. 30, 1, 1887.

1) Z. B. siehe Abbildungen von J. Brown, Phil. Mag. (6) 25, 502, 1888, Taf. VI, Fig. A; D. Latschinoff, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. 20, 41, 1888, Fig. 2 u. 18; G. Sieben, Berl. Ber. 395, 1889, Taf. II, Fig. 3 u. 7; A. W. Porter, Nature 83, 142, 1910, Fig. 4; M. Toepler, Ann. d. Phys. (4) 53, 217, 1917, Taf. I u. II, Fig. 3 u. 5; P. O. Pedersen, Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math.-fis. Medd. 1 (11), 1—76, 1919, Fig. 5.

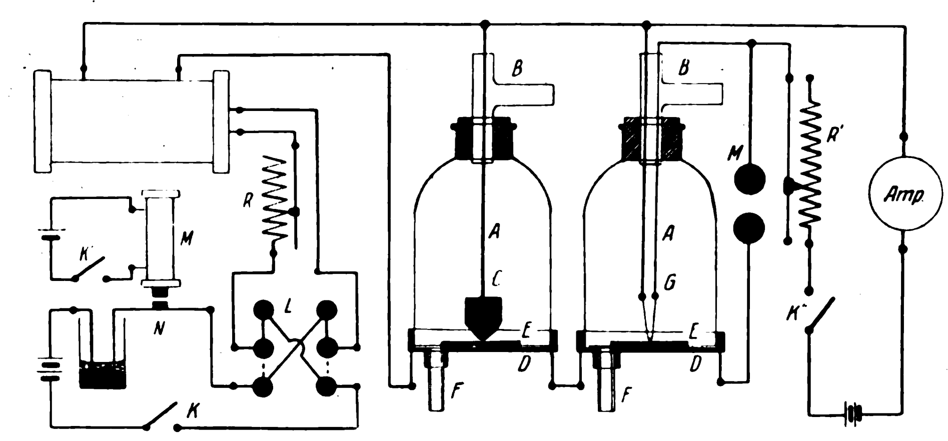


Fig. 1.

Die gleichzeitig mittels glühenden Gleitpols erhaltene Entladungsfigur (Gleitpolspannung bis 16,8 KV.) besteht nur aus oval- oder ellipsenförmigen hellen Flecken mit dunklen Radien (Polbüschel).

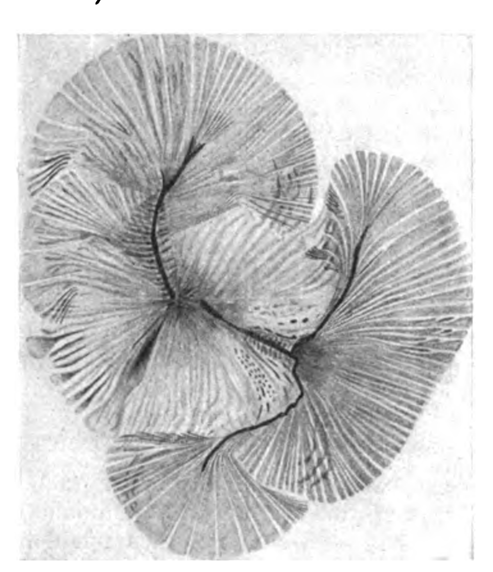


Fig. 2. Negative Entladungsfigur, kalte Platinöse.

Die Unterschiede zwischen den bekannten negativen Entladungsfiguren, welche nur aus Polbüscheln bestehen[1]), und meinen, mittels glühenden Gleitpols erhaltenen, bestehen nicht nur in der Form (die ovalen oder ellipsenförmigen Konturen meiner Figuren hängen wahrscheinlich von der Form der glühenden Gleitpol-Platinöse ab), sondern auch in einigen hellen Flecken oder Punkten, die isoliert voneinander auf einer Figurenfläche liegen[1]). Diese Punkte haben eine regelmäßige Verteilung, da sie sich auf Kreisbogen ordnen lassen. Die Achsenverhältnisse dieser ellipsenförmigeren Figur haben für

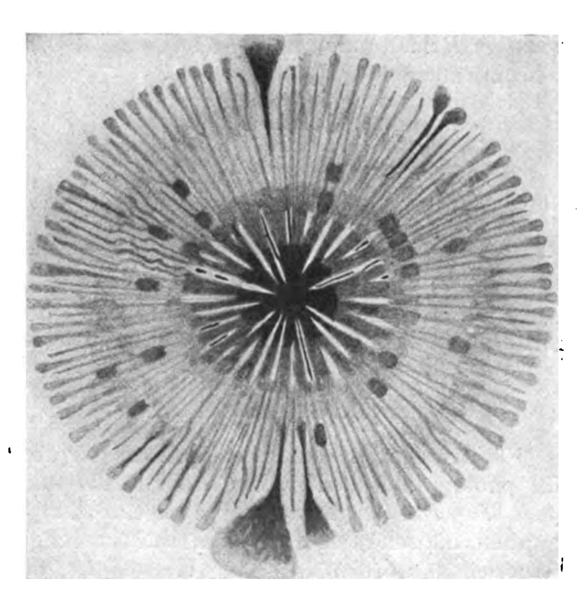


Fig. 3. Negative Entladungsfigur, glühende Platinöse ($T = 335^0$).

einige Figuren verschiedene Werte (von 1,10 bis 1,30). Die Polbüschel zeigen in ihrem Zentrum etwa 40 dunkle Radien (einige Werte liegen an der Grenze 10—50) und zeigen an ihrem Rand etwa 80 dunkle, radiale gerade Linien (einige Werte liegen an der Grenze 70—100). Die gewöhnliche Entladungsfigur ist bedeutend größer als die Figur, welche gleichzeitig mittels glühenden Gleitpols erhalten wird[2]).

1) Z. B. siehe Abbildungen von S. Mikola, Physik. Zeitschr. 18, 158, 1917, Fig. 3; G. Sieben, loc. cit. Fig. 1, 2, 4, 5, 9—13; M. Toepler, loc. cit. Fig. 1 u. 2; P. O. Pedersen, loc. cit. Fig. 7; P. O. Pedersen nennt diese Figur „Normale negative Figur".

1) Etwas Ähnliches zeigt M. Toepler, loc. cit. Tafel 1, Fig. 2; aber die Randflecken auf dieser Figur sind deutlich als „Explosionszentren" zu erkennen.

2) Da die Originalplatten bei mehrmaligem Postversand

Tabelle I.

R_k	r_k	E	i	T	a	b	R_h	a/b	N	R_k/R_h
8,0	7,0	10,0	1,9	480	7,5	6,5	7,0	1,15	8	1,14
14,0	8,0	11,0	2,0	530	9,0	8,0	8,5	1,12	0	1,65
14,0	9,5	12,8	2,0	530	10,0	9,0	9,5	1,11	4	1,47
13,0	10,0	13,4	1,5	280	10,5	9,5	10,0	1,10	27	1,30
18,0	10,0	13,4	1,8	430	10,5	9,5	10,0	1,10	18	1,80
14,0	10,5	14,55	1,4	250	11,0	10,0	10,5	1,10	22	1,33
20,0	12,5	16,8	1,8	430	13,0	10,0	11,5	1,30	18	1,74
							Mittel	1,15	14	1,50

Fig. 2 und 3 zeigen ein paar negative Entladungsfiguren, die gleichzeitig mittels kalter und mittels glühender Platinöse erhalten sind. Fig. 4 stellt eine bei 275° erhaltene negative Entladungsfigur dar.

Die Figurendimensionen und einige Messungsergebnisse zeigt Tabelle I: i = Heizstrom in Amp., T = entsprechende Temperatur der Platinöse, R_k = „mittlerer Radius“[1]) für gewöhnliche negative Entladungsfiguren, r_k = ihr Polbüschelradius, a und b = große und kleine Halbachsen der negativen mittels glühenden Gleitpols erhaltenen Entladungsfiguren, $R_h = \frac{a+b}{2}$ „mittlerer Radius“, N = Punktezahl und E = Gleitpolspannung, berechnet aus der Polbüschelgröße der gewöhnlichen Figur nach M. Toeplers Formel[2]).

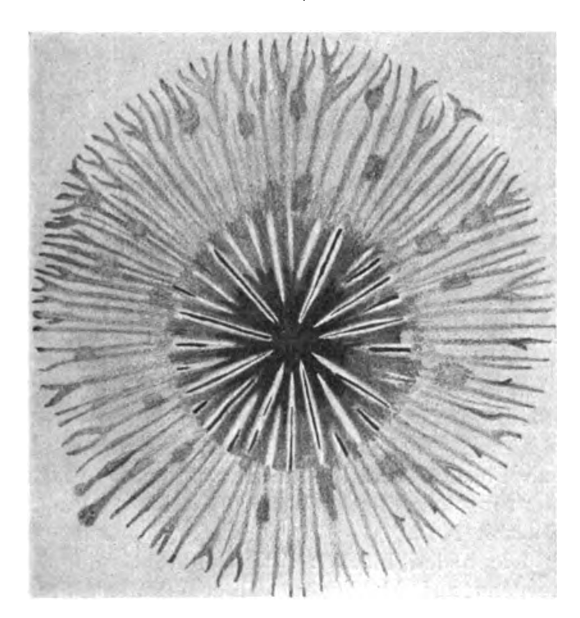


Fig. 4. Negative Entladungsfigur, glühende Platinöse ($T = 275°$).

zerbrochen waren, sind die Abbildungen nach sorgfältigen Zeichnungen angefertigt.

1) „Mittlerer Radius“ der Figur ist Mittelwert aus 12 Radienmessungen (nach verschiedenen Richtungen).

2) M. Toepler, Ann. d. Phys. (4) **53**, 224, 1917.

Aus Tabelle I kann man sehen, daß die maximale Ausdehnung des Polbüschels für negative Entladungsfiguren, welche mittels glühenden Gleitpols erhalten waren, größer ist als die gewöhnliche (ungefähr $a - r_k$ gleich 0,5 mm), aber die ganze Fläche der gewöhnlichen Entladungsfiguren ist größer als die für Figuren vom glühendem Gleitpol. Tabelle II zeigt Dimensionen und Messungsergebnisse negativer Entladungsfiguren, welche ich mit glühendem Gleitpol allein, d. h. ohne Vergleichsaufnahme erhielt.

Tabelle II.

i	T	a	b	R_h	N	a/b	E[2])
1,3	215	10,0		19,5[1])	11		12,8
1,5	280	12,0	10,0	11,0	13	1,20	15,1
2,0	530	14,0		24,55[1])	17		17,3

Tabelle III stellt die Punktverteilung auf der Figurenfläche dar.

Aus Tabelle III sehen wir, daß die Punkte sich hauptsächlich auf Abständen von 6 und 8 mm anordnen.

Positive Entladungsfiguren.

Die gewöhnlichen positiven Entladungsfiguren, bei geringer Spannung, zeigen positive Polbüschel, die aus Leuchtfäden bestehen[3]). Bei höherer Spannung kann man an den Ladungskanälen Leuchtfäden bilden sehen[4]). Die gleichzeitig mittels glühenden Gleitpols erhaltene po-

1) Diese Werte R_h berechnete ich wie R_k, da diese Figuren mit Ladungskanälen, Zwischen- und Endbüscheln erhalten waren.

2) Diese Werte E berechnete ich aus a-Werten (größere Halbachse des Polbüschels), die ich um 0,5 mm verkleinerte, da Tabelle I zeigt, daß der Mittelwert $a - r_k$ gleich 0,5 mm ist.

3) Siehe z. B. Abbildungen von G. Sieben, loc. cit. Taf. II. Fig. 8; D. Latschinoff, loc. cit. Fig. 9 u. 21; K. Przibram, Wien Ber. **109** (IIa), 902, 1900, Fig. 2; K. Przibram, Wien Ber. **108** (IIa), 1161, 1899, Fig. 1; S. Mikola, loc. cit. Fig. 2 u. 14; P. O. Pedersen, loc. cit. Fig. 6, 14, 16 u. 19; die erste Figur nennt er „Normale positive Figur.“

4) Z. B. siehe Abbildungen von J. Brown, loc. cit. Taf. VI, Fig. B; D. Latschinoff, loc. cit. Fig. 10.

Tabelle III.

T °C	E KV.	N	Abstand der Punkte vom Figurenzentrum in Millimetern																
			3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	11,5
215	13,4	13		1		1		2	2		3	2	2						
250	14,55	22			2	2	4	3	2	1	1	3	1	1	1	1			
280	13,4	27	2	5	1	2	1	2	0	3	3	4	2	1		1			
430	13,4	18		3	3	1		3	2	1		4	1						
430	16,8	18				1	2	4	1	1		4	2	2	1				
480	10,0	8						2	1	2	3								
530	12,8	4								1		1		1		1			
530	17,3	18						1	1	2	1		2	2	2	1	3		3
			2	9	6	7	7	17	9	11	11	18	10	7	4	4	3	0	3

Gesamte Zahl der Punkte, welche auf entsprechenden Abständen liegen.

sitive Entladungsfigur hat ganz ähnliche Form und unterscheidet sich nur in den Dimensionen. Tabelle IV gibt Figurendimensionen und Meßergebnisse: R_k und R_k sind „mittlere Figurenradien" für gewöhnliche und mittels glühender Platinöse erhaltene Entladungsfiguren, E = die Gleitpolspannung, die aus R_k nach M. Toeplers Formel berechnet ist.

Tabelle IV.

R_k	E	i	T	R_k	R_k/R_k
3,0	1,8	1,0	120	5	0,60
12,75	7,65	2,0	530	15,1	0,84
17,7	10,6	1,9	480	16,0	1,10
17,7	10,6	1,8	430	18,0	0,98
19,5	11,7	2,0	530	20,1	0,97
24,0	14,4	2,5	790	25,5	0,94
27,7	16,6	1,9	480	31,2	0,88
31,0	18,6	1,8	430	28,7	1,08
				Mittel	0,92

In der zweiten Versuchsreihe ersetzte ich den Messingkegel C durch eine Platinöse, die gleiche Dimensionen hatte wie die erste, und erhielt so gleichzeitig zwei Entladungsfiguren, eine von der kalten und eine zweite von der glühenden Platinöse.

Negative Entladungsfigur.

Die gewöhnliche negative Entladungsfigur, die ich bei niedriger Spannung erhielt, hatte ellipsenförmigen Umriß (Polbüschel). Die Achsenverhältnisse hatten einen mittleren Wert gleich 1,15 (einige Werte liegen an den Grenzen 1,05—1,23). Bei höherer Spannung besteht eine gewöhnliche negative Entladungsfigur aus ellipsenförmigen Polbüscheln und Ladungskanälen mit Zwischen- und Endbüscheln. Die gleichzeitig mittels glühenden Gleitpols erhaltene negative Figur besteht (bis zu Spannungen von 18,0 KV.) nur aus ellipsenförmigen Polbüscheln mit dunklen Radien, radialen Linien (auf Figurenrand) und hellen Flecken und Punkten. Das Achsenverhältnis ist gleich 1,1 (einige Werte liegen an den Grenzen 1,04—1,15). Auf Tabelle V kann man sehen, daß die negative durch glühende Gleitpole erhaltene Entladungsfigur größere Polbüschel hat, als die gewöhnliche Figur ($r_k > r_k$), so daß im Mittel $r_k - r_k$ = 1 mm. Auf einigen Entladungsfiguren sind helle Flecken und Punkte nur undeutlich sichtbar; für solche Figuren bezeichnete ich die Punktzahl mit Null.

Die hellen Flecken und Punkte lassen sich meistens auf Abständen von 5,0 und 7,5 mm ordnen.

Tabelle V.

R_k	r_k	E	i	T	a	b	r_k	R_k	N	a/b	R_k/R_k
6,54	7	10,0	1,85	465	7,5	7,0	8,0	7,16	7	1,07	0,91
7,6	9,5	12,8	1,75	410	7,5	6,75	8,0	7,25	12	1,11	1,05
9,9	11	14,55	1,75	410	11	10	11	10,5	0	1,10	0,94
10,25	11	14,55	1,75	410	12	11	12	11,5	0	1,09	0,89
14,5	11	14,55	1,75	410	11,5	10,5	12	11,0	0	1,10	1,32
20,9	11	14,55	1,75	410	14	13,5	14	13,75	0	1,04	1,52
10,6	12	14,7	1,75	410	12,5	11,5	12,5	12,2	0	1,09	0,87
30,7	12	15,7	1,75	410	13	12,5	13	12,75	0	1,04	2,41
13,9	13	16,8	1,6	335	15	13	15	13,9	0	1,15	1,00
18,6	13	16,8	1,6	335	13	12	14	12,9	18	1,08	1,44
17,5	14	17,95	2,1	590	14	13	15	13,9	23	1,08	1,20
32,2			1,75	410				28,1			1,14
								Mittel	15	1,09	1,23

Positive Entladungsfiguren.

Die beiden positiven Entladungsfiguren sind sehr ähnlich. Die Unterschiede bestehen nur in der Zahl der Zweige (Leuchtfäden) und den Dimensionen. Die gewöhnliche Figur hat im Mittel die Zweigzahl um 1,2 mal größer, und, wie Tabelle VI zeigt, um etwa 1,2 mal größeren Radius, als die mittels glühenden Gleitpols erhaltene.

Tabelle VI.

Heizstromstärke 1,55 Amp., Temperatur etwa 315°.

R_k	13,9	14,1	16,25	20,0	30,9	
R_h	11,3	13,5	13,5	15,7	27,8	
R_k/R_h	1,23	1,04	1,20	1,27	1,11	Mittel 1,17

In den Tabellen I—VI sind die Versuchsergebnisse für Temperaturen unter 600° dargestellt. Die Versuche mit höheren Temperaturen waren erfolglos, da wegen der Lichtwirkung des glühenden Platindrahtes ich nur kreisförmige, detaillose, helle Flecken bekam. Nur ganz zufällig erhielt ich ein paar positive Entladungsfiguren mit Platinösetemperatur etwa 800° (Tabelle IV). Auf dieser Figur verläuft ein Ladungskanal im Figureninnern wie eine dunkle Linie[1]).

Zur Herstellung von Entladungsfiguren bei höherer Temperatur als 600° benutzte ich eine dritte Anordnung. Ich legte zwischen die zwei Platinösen und die lichtempfindlichen Schichten je eine Ebonitplatte (etwa 0,8 mm dick).

Negative Entladungsfiguren.

Die negativen, mittels kalten Gleitpols durch eine Ebonitplatte hindurch erhaltenen Figuren haben einen unregelmäßigen Umriß und bestehen aus Punkten und kleinen Flecken. Diese Flecken haben unregelmäßige oder mannigfaltig gekrümmte, linienförmige Gestalt und manchmal ordnen sie sich kettenförmig den fächerartig auseinandergehenden Linien an. Die größten Flecken sitzen meistens an den Figurenrändern. Auf einer dieser negativen Figuren kann man Strahlen sehen, die deutlich einen positiven Charakter zeigen. Auf einer anderen negativen Figur kann man kleine fünfstrahlige Sterne sehen, die einen positiven Charakter zeigen und isoliert von der Figur liegen[1]).

Die gleichzeitig mittels glühenden Gleitpols durch die Ebonitplatte hindurch erhaltenen negativen Figuren haben eine ellipsen- oder kreisförmige Kontur. Im Innern dieser Figur kann man helle Punkte sehen, die sich am Figurenrand in kreis- oder büschelförmige Flecken verwandeln. Alle diese Figuren haben eine dunkle Ausbuchtung, die ungefähr bis in die Mitte der Figur vorrückt. Auf einigen dieser dunklen Flecken kann man positive Strahlen sehen, die in radialen Richtungen ungefähr bis zum Figurenzentrum gehen. Tabelle VII zeigt einige Dimensionen und Versuchsumstände.

Positive Entladungsfiguren.

Die beiden positiven, durch die Ebonitplatte erhaltenen Entladungsfiguren haben eine unregelmäßige Kontur. Die mit kaltem Gleitpol erhaltene Figur besteht nur aus hellen Punkten und kleinen Flecken. Die mit glühendem Gleitpol erhaltene Figur besteht in ihrer Mitte auch aus Punkten und Flecken, welche an ihrem Rande allmählich in kurze positive Strahlen und kleine positive Sterne übergehen. Die Dimensionen und Versuchsumstände zeigt ebenfalls Tabelle VII.

Tabelle VII.

Heizstromstärke 2,5 Amp., Temperatur etwa 790°

E[2])	R_k	R_h	R_k/R_h
Negative Figur			
17,4	9,5	6,1	1,55
32,7	32,8	26,9	1,22
32,7	24,3	20,1	1,21
32,7	16,3	15,0	1,08
32,7		17,6	
		Mittel	1,25
Positive Figur			
17,4	24,7	34,0	0,73
32,7	26,6	23,5	1,13

Zusammenfassung.

Die mittels glühenden Gleitpols erhaltene negative Figur uuterscheidet sich in Form und Dimensionen von der gewöhnlichen negativen Figur. Erstere besteht (Spannung bis 20 KV., Temperatur bis 600°) nur aus Polbüscheln, während letztere Polbüschel und Ladungskanäle, Zwischen- und Endbüschel hat. Bei kleinerer

1) Diese „dunklen Funken" hat Metzner (Ber. d. deutsch. Phys. Gesellsch. **13**, 612, 1911) untersucht; er fand ähnliche „dunkle Funken" auch auf Abbildungen von Blümel. (Blümel, Wissensch. Beilage z. Jahresber. der 7. städt. Realschule z. Berlin 1898. „Über elektrische Entladungsfiguren auf photographischen Platten").

1) Etwas Ähnliches zeigen einige Figuren von S. Mikola, loc. cit. Fig. 7 u. 14.

2) Berechnet aus der Funkenlänge.



Spannung können beide Figuren nur aus ellipsenförmigen Polbüscheln bestehen. Die gewöhnliche negative Figur hat größeren Flächeninhalt als die mit glühendem Gleitpol erhaltene; diese hat aber größeren Polbüschelradius. Die Differenz $r_k - r_k$ der Polbüschelradien ist im Mittel gleich 1 mm. Die Form und Strukturveränderung begann schon bei 230° Gleitpoltemperatur.

Die positiven, mittels kalten und glühenden Gleitpols erhaltenen Entladungsfiguren sind in Form und Struktur beinahe gleich; aber verschieden in den Dimensionen. Die letzteren haben etwas weniger Zweige und sind kleiner als die ersteren, mittels kalten Gleitpols erhaltenen. Die Differenz zwischen den Radien der beiden positiven Figuren ist im Mittel gleich 2,5 mm.

Die mit kaltem und mit glühendem Gleitpol durch eine Ebonitplatte hindurch erhaltenen negativen Figuren unterscheiden sich in Form, Dimensionen und Struktur annähernd so, wie die ohne Ebonitzwischenplatte erhaltenen Figuren.

Die positiven, gleichzeitig mittels kalten und glühenden Gleitpols durch eine Ebonitplatte hindurch erhaltenen Figuren unterscheiden sich in der Struktur.

Die elektrischen Entladungsfiguren werden durch die Elektronen bedingt, die aus dem Gleitpol austreten.

Die Erhitzung des Gleitpols begünstigt den Elektronenaustritt und darum wirkt sie auf die negativen Polbüschel wie eine Potentialvergrößerung. Diese scheinbare Potentialvergrößerung ist bei meinen Versuchsumständen gleich etwa 3,0 K.V. Die Erhitzung des Gleitpols wirkt auf positive Figuren wie eine Spannungsverminderung. Diese scheinbare Potentialverminderung ist bei meinen Versuchsumständen gleich etwa 1,5 K.V.

Die Arbeit ist im Physikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Tiflis im vorigen Wintersemester gemacht worden.

München, 25. September 1924.

(Eingegangen 2. Oktober 1924.)

Die Geschwindigkeit des Schalles in der Atmosphäre.

Von B. Gutenberg.

In einer soeben erschienenen Veröffentlichung hat G. Angenheister[1]) eine Reihe von Beobachtungen über die Zeiten zusammengestellt, welche die Schallwellen zum Durchlaufen der Strecke Schallquelle—Beobachtungsort gebrauchen. Während die Zeiten für das „Gebiet normaler Hörbarkeit" den für die direkten Schallwellen in den untersten Luftschichten berechneten Werten gut entsprechen, fehlt noch eine Erklärung für das Zustandekommen der Zone anormaler Hörbarkeit, die mit von Fall zu Fall wechselnder Distanz in rund 200 km Entfernung von der Schallquelle beginnt, dicht hinter dem Anfange ein starkes Schallmaximum zeigt und sich bis in etwa 300 km Entfernung erstreckt. Zwischen beiden Schallzonen liegt die Zone des Schweigens. Die Zone anormaler Hörbarkeit ist nur selten rund um die Schallquelle zu verfolgen, meist tritt sie nur auf einer Seite auf, und zwar wie A. Wegener[1]) zeigte, dem wir einen vorzüglichen Überblick über die Beobachtungstatsachen verdanken, in Westeuropa und in Japan im Winter meist auf der Ostseite, im Sommer auf der Westseite der Schallquelle.

Die beobachteten Laufzeiten der Schallwellen nach der Zone anormaler Hörbarkeit, mit der wir uns nunmehr beschäftigen wollen, sind um über 100 Sekunden größer als sich für direkte Wellen längs der Erdoberfläche ergibt. Es folgt, daß sie über die Grenze der Stratosphäre, die wir in 10 km Höhe annehmen wollen, hinausgelangt sein müssen. Es ergibt sich weiter, daß die Kurve fast parallel zur Kurve für konstante Geschwindigkeit V_0 am Erdboden verläuft. Da die zu untersuchende Laufzeitkurve nach Gleichung (1) nicht steiler als jene verlaufen kann, läßt sich trotz der Streuung der Punkte eine angenäherte mittlere Laufzeitkurve zeichnen, deren Werte aus Tabelle I entnommen werden können. ($\varDelta$ = Herdentfernung, t = Laufzeit der Welle). Zwischen dem Einfallswinkel i_0 der Welle an der Erdoberfläche und $\varDelta$, t, und der Schallgeschwindigkeit V_0 am Boden besteht die Beziehung

$$\sin i_0 = V_0 \cdot \frac{dt}{d\varDelta}. \qquad (1)$$

Zwischen i_0, V_0 sowie den entsprechenden Werten in beliebiger Höhe gilt angenähert

$$\sin i : \sin i_0 = V : V_0. \qquad (2)$$

Ferner ist die Laufzeit t und die Längenprojektion $\varDelta$ der Schallbahn auf die Erdoberfläche unter Vernachlässigung der Erdkrümmung für das Intervall zwischen den Höhen h_1 und h_2 zu finden aus

$$\varDelta = \int_{h_1}^{h_2} \operatorname{tg} i \, dh, \quad t = \int_{h_1}^{h_2} \frac{1}{V \cos i} dh. \qquad (3)$$

1) Zeitschr. f. Geophysik 1, 314, 1925.

1) Zeitschr. f. Geophysik 1, 297, 1925.

Tabelle I.

Δ km	t sec	i_0	$\sin(i_S)_0$	$2\,\Delta_T$ km	$2\,t_T$ sec	Δ_S km	t_S sec
200	700	76°	0,84	46	161	154	519
250	865	64°	0,78	31	118	219	747
300	1000	54°	0,71	23	97	277	903

Tabelle II.

h km	10—35	40	50	60	70
V m/sec	294	340	360	380	400

Tabelle III.

i_0	86	82	80	78	76	70	64	54
Δ km	202	193	192	195	200	225	250	300
t sec	695	680	680	690	705	790	860	1000

V können wir zwischen dem Erdboden und der Stratosphäre berechnen. Die Zusammensetzung der Luft ändert sich in diesem Gebiete nach den Untersuchungen in erster Annäherung nicht, die Temperaturabnahme ist im Mittel bekannt, und es ist (T = absolute Temperatur):

$$V = 20\sqrt{T}. \qquad (4)$$

Gleichung (4) gibt V als Funktion der Höhe bis zu 10 km ($T = 217^0$), Gleichung (2) dann $i\,(h)$ und dann die Gleichungen (3) $\Delta\,(h)$ und $t\,(h)$.

Jede Schallbahn setzt sich zusammen aus zwei gleichen uns nun bekannten Stücken in der Troposphäre bis 10 km (Δ_T und t_T) und einem Stück in der Stratosphäre (Δ_S und t_S). Es ist für die ganze Schallbahn (Δ, t):

$$\Delta = 2\Delta_T + \Delta_S, \quad t = 2t_T + t_S, \qquad (5)$$

wobei der Einfallswinkel an der Grenze der Stratosphäre den Zusammenhang zwischen den T- und S-Werten liefert. Da wir Δ und t aus der beobachteten Laufzeitkurve kennen und Δ_T sowie t_T berechnet haben, liefern uns die Gleichungen (5) zusammengehörige Werte von Δ_S und t_S, d. h. die Laufzeitkurve für die Stratosphäre. Da außerdem die Einfallswinkel der Schallwellen an der Stratosphärengrenze bekannt sind, läßt sich nach der entsprechend abgeänderten Wiechert-Herglotzschen Methode[1]) die Schallwellengeschwindigkeit in der Stratosphäre finden. Dabei muß der Beginn der $\sin i_s$-Kurve und der Laufzeitkurve extrapoliert werden (in Tabelle I von $\Delta_s = 0$ bis $\Delta_s = 154$ km). Diese Extrapolation kann aber nicht willkürlich ausgeführt werden, da Gleichung (1) entsprechend für die Stratosphärengrenze gilt. Als erste Annäherung wurden beide Kurven glatt zum Nullpunkt durchgeführt, doch müssen dann die Laufzeiten der Schallwellen für größeres Δs etwas kürzer sein, als in Tabelle I angenommen war. Diese Veränderungen der ursprünglich angenommenen Laufzeitkurve liegen innerhalb des möglichen Verlaufes. In Tabelle I sind für einige Einfallswinkel die verschiedenen vorkommenden Größen angegeben. Fig. 1 zeigt die Laufzeitkurve und $\sin(i_S)_0$ als Funktion von Δ_S für die Stratosphäre, Fig. 2 die sich ergebenden Schallwellengeschwindigkeiten. Hierbei wäre es möglich, daß die Ursache, welche das Ansteigen der Werte in der Stratosphäre veranlaßt, bereits in den obersten Schichten der Troposphäre etwas höhere Werte von V zur Folge hat, oder daß die Schallgeschwindigkeit in den untersten Schichten des Stratosphäre langsamer ansteigt, wie überhaupt die ganze Untersuchung mehr qualitative wie quantitative Bedeutung hat.

Berechnet man nun die Laufzeitkurve für größere Werte i_0 als 76°, so ergibt sich, daß zunächst $2\,\Delta_T$ etwa gerade so schnell, dann schneller wächst als Δ_S abnimmt. Δ erreicht etwa für $i = 82^0$ ein Minimum bei wenig unter $\Delta = 200$ km. Dort liegt der Brennpunkt der Schallwellen, der in der anormalen Zone durch eine große Intensität auffällt. Da i_0 dort sehr groß ist, genügt (neben Windwirkung) eine nur wenig höhere Temperatur an der Beobachtungsstelle als an der Schallquelle, daß die Wellen am Brennpunkt oberhalb der Erdoberfläche in die Atmosphäre zurücklaufen, ohne erstere zu erreichen. Da im Sommer bei uns meist Temperatur-

1) Diese Zeitschr. 11, 294, 1910.

gefälle nach Westen, im Winter nach Osten vorliegt, wird die Ausbildung der anormalen Zone im ersten Fall im Osten, im zweiten im Westen den Beobachtungen entsprechend durch

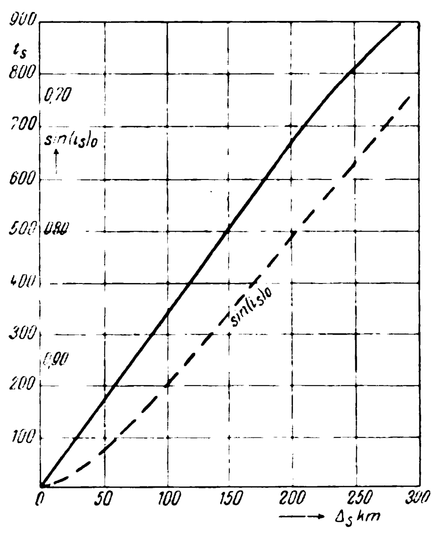


Fig. 1.

die Temperatur erschwert und bei stärkeren Temperaturdifferenzen verhindert.

Woher die hohe Schallgeschwindigkeit in der Stratosphäre kommt, ist schwer zu sagen. Nach den Beobachtungen ist die Temperatur zwischen 10 und 20 km, vielleicht sogar bis

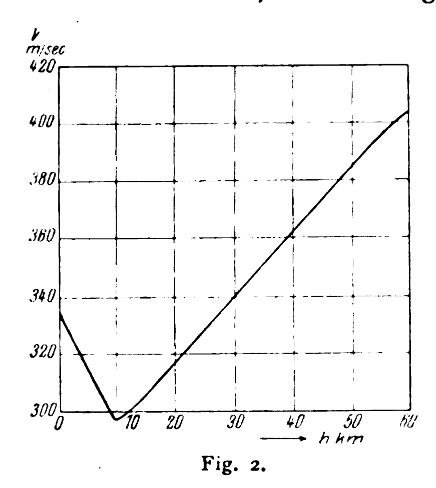


Fig. 2.

30 km Höhe konstant etwa -50^0. Es ist in diesem Falle $V^2 =$ etwa $116 : \delta_0$, wo δ_0 die Dichte des dort befindlichen Gases bei 0^0 und 760 mm Druck ist, d. h. in der Höhe müßte der Anteil der leichten Gase stark steigen. Andererseits hat A. Wegener (l. c.) darauf hingewiesen, daß in dieser Höhe die Laplacesche Schallformel möglicherweise nicht mehr gilt. Das müßte erst untersucht werden. Die oben abgeleiteten Schallgeschwindigkeiten werden jedoch hierdurch nicht beeinflußt.

Nachtrag bei der Korrektur: Die vorstehenden Ergebnisse wurden auf der Tagung der Deutschen geophysikalischen Gesellschaft in Göttingen am 7. Dezember vorgetragen. Ebenda berichtete E. Wiechert über gleichlaufende Untersuchungen. Er hat nach Probieren verschiedener Annahmen gefunden, daß die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung eintritt, wenn man bis 30 km Höhe konstante Schallgeschwindigkeit annimmt, dann schnellen Anstieg, dann wieder Konstanz bis 38 km Höhe, dann langsameren Anstieg, und zwar war die zweite Unstetigkeit zur Erklärung der Brennlinie nötig. In einer demnächst in der Zeitschrift für Geophysik erscheinenden Darstellung beabsichtige ich jedoch zu zeigen, daß auch bei erst konstanter und dann zunehmender Schallgeschwindigkeit in der Stratosphäre die angegebene Methode anwendbar bleibt und zu qualitativ ähnlichen Ergebnissen führt wie oben angegeben. Nimmt man z. B. die Schallgeschwindigkeit bis 35 km Höhe konstant an — es kommt dies auf eine andere Extrapolation der Δ_s-Kurve zwischen $\Delta_s = 0$ und $\Delta_s = 154$ km hinaus — so ergeben sich unter Anwendung der Methode auf die Schicht in 35 km Höhe die in Tabelle II angegebene Geschwindigkeitsverteilung und die in Tabelle III angegebenen Laufzeiten. Welche Werte den mittleren Verhältnissen entsprechen — vermutlich eine Kurve zwischen Tabelle II und Fig. 2 — kann erst auf Grund zahlreicherer Beobachtungen unter bekannten meteorologischen Bedingungen festgestellt werden, da diese das Ergebnis stark beeinflussen. Wie erwähnt, handelt es sich zunächst nur um ein qualitatives Bild der Erscheinung.

Darmstadt, 30. November 1925.

(Eingegangen 1. Dezember 1925.)

Einige Vorlesungsversuche mit der Glimmlampe als Tongenerator.

(Nach einem Vortrag, gehalten auf der Tagung des Gauverbandes Rheinland der deutschen physikalischen Gesellschaft am 28. November 1925.)

Von R. Mecke und A. Lambertz.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Es ist bereits des öfteren darauf hingewiesen worden, daß die Neonglimmlampe im



stande ist, niederfrequente Schwingungen zu erzeugen, und damit als bequemer Tongenerator für verschiedene Zwecke in Betracht kommt. Das Grundphänomen selbst ist allerdings schon in alter Zeit[1]) bei Geißlerröhren, oder vielmehr bei allen elektrischen Entladungsformen, die eine fallende Charakteristik besitzen, bemerkt und untersucht worden. Die Tatsache aber, daß die Betriebsspannung einer Glimmentladung durch Verwendung von Neongas unter 200 V. herabgedrückt werden kann, hat dieser Erscheinung neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnet. Geffken und Richter[2]) haben kürzlich gezeigt, wie man mit der Glimmlampe als Tongenerator nach einer Substitutionsmethode durch Tonvergleich Kapazitäten beliebiger Größenordnung und hohe Widerstände messen kann. Aber auch in die Vorlesungs- und Unterrichtspraxis dürfte diese Verwendungsmöglichkeit der Glimmlampe ihren Eingang finden, um so mehr, als die erforderlichen Hilfsmittel die denkbar einfachsten sind: Glimmlampe, Silitstab, Drehkondensator von etwa 2000 cm, Kopfhörer oder Lautsprecher, für größere Räume event. noch ein Niederfrequenzverstärker und eine Verstärkerröhre, also alles Dinge, die in der heutigen Zeit des Rundfunks schon fast zu den Gegenständen des täglichen Bedarfes zu rechnen sind. Nur die zur Erzeugung der Schwingung erforderliche Gleichspannung von 200 V. dürfte nicht in allen Fällen vorhanden sein, doch kann man sich hier leicht mit zwei hintereinandergeschalteten Anodenbatterien behelfen, da der Stromverbrauch der Lampe minimal ist und 1 bis 2 m Amp. kaum überschreiten dürfte. Es erscheint daher nicht ohne Interesse, in zwangloser Reihenfolge einige Vorlesungsversuche mitzuteilen, die mit der Glimmlampe besonders einfach und eindrucksvoll sich gestalten, um so mehr, als damit gleichzeitig auch das Ohr mit zur Beobachtung und Messung physikalischer Vorgänge herangezogen wird.

Die generelle Versuchsanordnung ist dabei die folgende: Eine Kapazität C wird durch eine Gleichspannung V_0 über einen Ohmschen Widerstand in der Größenordnung 10^6 Ohm (Silitstab) langsam aufgeladen. Parallel zur Kapazität liegt die Glimmlampe. Infolgedessen lädt sich der Kondensator nur bis zur Zündspannung V_Z der Lampe (etwa 180 V.) auf, dann schließt die Lampe den Kondensator kurz und entlädt ihn bis zu ihrer Löschspannung V_L (etwa 160 V.), worauf sich der Vorgang wiederholt (Fig. 2). Schaltet man also in den Lade- oder in den Entladestromkreis ein Telephon (event. unter Zwischenschaltung eines Niederfrequenzverstärkers) ein, so hört man die periodisch erfolgen-

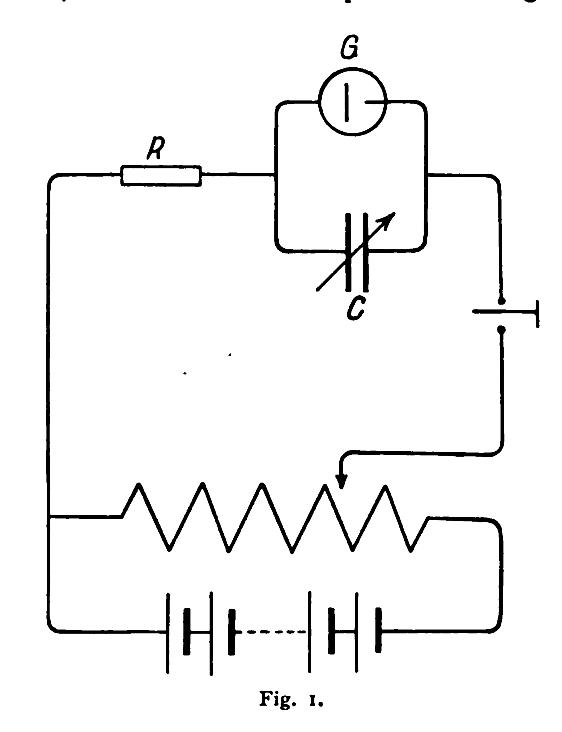


Fig. 1.

den Auf- und Entladungen des Kondensators als Ton. Unter gewissen vereinfachten Voraussetzungen, daß nämlich Zünd- und Löschspannung der Lampe wirkliche Lampenkonstanten (s. u.) sind und daß ferner ihr Widerstand näherungs-

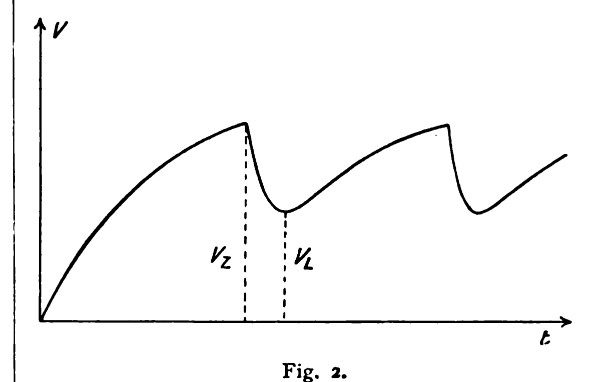


Fig. 2.

weise als Ohmscher Widerstand aufgefaßt werden kann, läßt sich dann auch leicht die Frequenz dieses Tones angeben. Der (aperiodische) Spannungsverlauf bei der Auf- bzw. Entladung eines Kondensators über einen Ohmschen Widerstand ist bekanntlich gegeben durch

$$V_t = V\left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right) \text{ bzw. } V_t = V e^{-\frac{t}{RC}}. \quad (1)$$

1) C. Gassiot, Proc. Roy. Soc. **12**, 329, 1863; W. Hittorf, Wied. Ann. **7**, 566, 1879; R. Righi, Rendiconti dell'accademica delle scienze di Bologna, S. 188, 1902.

2) H. Geffken u. H. Richter, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 511, 1924.

Somit erhält man für die Ladezeit den Wert

$$t_A = RC \ln \frac{V_0 - V_L}{V_0 - V_Z} \tag{2}$$

und für die Entladezeit entsprechend

$$t_E = R'C \ln \frac{V_Z}{V_L}. \tag{3}$$

Die Frequenz ist dann durch den reziproken Wert der Summe beider Zeiten gegeben. Mißt man den Widerstand in Megohm (10^6), die Kapazität in Mikrofarad ($9 \cdot 10^5$ cm) und nimmt man ferner den natürlichen Log., so erhält man die Zeiten direkt in Sekunden. Man hat es also in der Hand, durch Variation der angelegten Ladespannung und Kapazität die Schwingungsfrequenzen sehr schnell und sicher innerhalb sehr weiter Grenzen zu variieren. (Bemerkt sei hierzu, daß diejenigen Lampen am sichersten arbeiten, bei denen das Glimmlicht möglichst wenig auf der Kathode herumwandern kann, die Kathode also nur aus einem kurzen Zuführungsdraht besteht, wie z. B. bei einigen der zu Reklamezwecken vielfach verwendeten Buchstabenlampen.)

Wählt man als Kapazität Telephonkondensatoren von 1 bis 2 μ F, so leuchtet die Lampe nur in regelmäßigen Abständen von einigen Sekunden auf; nimmt man kleinere Drehkondensatoren, so geht die Tonhöhe schnell bis zur Hörbarkeitsgrenze (ca. 16000) herauf. Um die Ladespannung verändern zu können, legt man die Gleichspannung an ein Potentiometer und greift durch den Schiebewiderstand die erforderlichen Spannungen ab. (Da nur Spannungen bis zur Zündspannung herab in Betracht kommen, kann man auch den größten Teil des Potentiometerwiderstandes durch eine Glühlampe ersetzen und nur für die restlichen 200 bis 300 Ohm einen Schiebewiderstand benutzen. Bei Anodenbatterien wird man die Spannungsänderung wohl nur durch Umstöpseln bewirken, event. nur einige hinzugeschaltete größere Elemente an den Potentiometerwiderstand legen, um eine zu große Beanspruchung der Batterie zu vermeiden.)

Die große Empfindlichkeit der Tonschwingungen gegen Spannungsschwankungen läßt sich nun besonders eindrucksvoll demonstrieren, wenn die Glimmlampe direkt am Lichtnetz liegt. Dann genügt schon der geringe Spannungsabfall, der durch Einschalten der Beleuchtungslampen im Vorführungsraum entsteht, um sehr merkbare Tonänderungen hervorzurufen.

Etwas einfacher liegen die Verhältnisse, wenn man die Ladestromstärke nicht durch Einschalten eines Silitwiderstandes sondern durch Verwendung von Sättigungsströmen einer Glühkathodenröhre, etwa einer Verstärkerröhre, begrenzt. Man schließt zu diesem Zwecke Gitter und Anode einer Verstärkerröhre kurz und schaltet die Strecke Gitter—Heizfaden an die Stelle des Silitwiderstandes. Auf die richtige Polung ist dabei wegen der Gleichrichterwirkung zu achten. Dann ist bei den in Betracht kommenden Spannungen stets der Sättigungsstrom erreicht und man kann denselben durch Änderung der Heizstromstärke beliebig variieren. Die Aufladungszeiten sind jetzt nach einer aus der Iontometrie wohlbekannten Formel gegeben durch

$$t_A = C \cdot \frac{V_Z - V_L}{i}, \tag{4}$$

also unabhängig von der angelegten Ladespannung, solange man nur oberhalb der Zündspannung der Glimmlampe bleibt. Im übrigen bleibt die Schaltung bestehen.

Wir kommen nun zu den einzelnen Versuchen. Zunächst läßt sich zeigen, daß die ganze Anordnung äußerst empfindlich ist gegenüber Isolationsfehlern. Das Berühren irgendeiner Stelle zwischen Widerstand und Glimmstrecke mit dem Finger läßt wegen der damit verbundenen Verzögerung der Aufladezeit den Ton sofort heruntergehen, eine Erscheinung, die Geffken und Richter[1]) in etwas anderer Form dazu benutzten, um die Isolierfähigkeit von Kondensatoren zu messen.

Widerstandsänderung durch Temperatur. Der Widerstand des Silitstabes besitzt bekanntlich einen sehr großen negativen Temperaturkoeffizienten, d. h. er nimmt mit wachsender Temperatur ab. Kommt man also mit einem Bunsenbrenner dem Silitstab nahe, so schnellt der Ton sofort in die Höhe und geht nach Wegnahme des Brenners langsam wieder zurück.

Leitfähigkeit von Gasen. Die Leitfähigkeit von Flammengasen zeigt man in der Regel mit dem Elektrometer, was aber, sobald es darauf ankommt, quantitative Unterschiede in der Leitfähigkeit aufzuweisen, stets einige Schwierigkeiten macht. Mit der Glimmlampe gelingen die Versuche jedoch sehr gut. Man ersetzt dazu einfach den Silitstab durch zwei gegenseitig isolierte Streifen aus Eisenblech (etwa 5×12 cm), die senkrecht und zueinander parallel stehen, ähnlich wie bei einem Plattenkondensator mit 1 bis 2 cm Abstand. Da der Ladestromkreis unterbrochen ist, können selbstverständlich keine Schwingungen entstehen. Langsame periodische Entladungen der Lampe setzen aber sofort ein, wenn man zwischen die Blech-

1) l. c.

streifen einen Bunsenbrenner hält, so daß die heißen Flammengase beide Blechstreifen berühren, und die Entladungsfolge steigert sich schnell bis zur Tonfrequenz, wenn jetzt etwas Kochsalz in die Flamme gebracht wird. Auch zwischen leuchtender und nichtleuchtender Bunsenflamme läßt sich so schon ein Unterschied in der Leitfähigkeit zeigen.

Wie schon gesagt, kann die Kapazität innerhalb sehr weiter Grenzen variiert werden, ohne daß die Fähigkeit der Glimmlampe, hörbare Tonfrequenzen zu erzeugen, dabei verloren geht. Schaltet man also den Kondensator aus dem Schwingungskreis ganz aus, so wird man erstaunt sein, wie groß noch die Restkapazität der Zuleitungsdrähte[1]) und der Lampe ist. Selbst wenn man die Zuleitungsdrähte so kurz wählt, daß in praxi nur die Eigenkapazität der Glimmlampe in Betracht kommt (von der Größenordnung einiger Zentimeter, deren größter Anteil auf den Lampensockel entfällt), so wird man immer noch durch geeignete Wahl des Widerstandes (bzw. der Heizstromstärke) und der Ladespannung deutlich wahrnehmbare Schwingungen erzielen können. Ihre Intensität ist selbstverständlich geringer geworden. Diese Empfindlichkeit der Anordnung auch noch kleinen Kapazitäten gegenüber gestattet es nun, eine Reihe von Versuchen aus der Elektrostatik mit der tönenden Glimmlampe vorzuführen, so z. B. den Nachweis der Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten einer Reihe von Dielectricis. Man braucht nur den bisher benutzten Drehkondensator durch einen einfachen Plattenkondensator, dessen beide Platten sich gegeneinander verschieben lassen, zu ersetzen und dann den Ton auf eine mittlere Frequenzlage einzuregulieren. Beim Nähern der Platten wächst die Tonhöhe, beim Entfernen sinkt sie. Führt man aber verschiedene Dielektrika (Glas, Hartgummi u. a.) zwischen die Platten ein, so steigt die Kapazität und damit auch die Tonhöhe.

Den Plattenkondensator kann man bekanntlich auch dazu benutzen, kleine Längenänderungen wahrnehmbar zu machen, wie sie z. B. bei der Ausdehnung fester Körper durch Temperaturerhöhung auftreten. Klemmt man nämlich einen dünnen Eisenstab mit dem einen Ende an einem Stativ fest, und preßt ihn, wie Fig. 3 zeigt, leicht gegen einen der stets etwas federnden (isolierenden) Plattenhalter des Kondensators, so bewirkt eine Verlängerung des Stabes eine der Hebelübertragung entsprechende Verringerung des Abstandes der beiden Kondensatorplatten. Erwärmt man also mittels eines Bunsenbrenners den Stab, so kann man die dadurch hervorgerufene thermische Ausdehnung an einem Höherwerden des Tones erkennen.

[1]) So hatte z. B. eine zusammengedrillte Doppelschnur eine Kapazität von 110 cm pro Meter, die Restkapazitäten der Drehkondensatoren liegen etwa bei 50 bis 100 cm.

Die Energien, auf die ein gutes Telephon noch anzusprechen vermag, sind äußerst gering, und so weist denn auch bei elektrischen Schwingungen jeder Kopfhörer oder Lautsprecher eine sehr große Empfindlichkeit gegenüber kapazitiven Kopplungen auf, eine Erscheinung, die bei Radioapparaten und Verstärkern nur zu oft als sehr störend empfunden wird. Auch mit der Glimmlampe läßt sich dieser geringe Energiebedarf eines Telephons demonstrieren. Schaltet man nämlich den Lautsprecher gänzlich aus, verbindet dann nur den

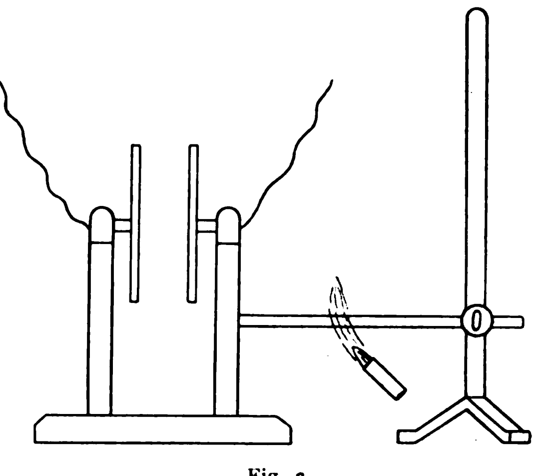


Fig. 3.

einen Zuleitungsdraht zum Lautsprecher mit der Erde oder einem Pol der Spannungsbatterie, nimmt den anderen Zuleitungsdraht selbst in die Hand, so wirkt der Körper jetzt als Kapazität und man hört sofort im Lautsprecher, ohne daß derselbe galvanisch mit dem Schwingungskreise verbunden ist, nur durch kapazitive Kopplung den Schwingungston, wenn man sich dem Schwingungskreise bis auf einige Schritte nähert. Nicht mehr mit dem Lautsprecher, immerhin aber noch mit einen gutem Kopfhörer (ohne Verstärker!) läßt sich zeigen, daß jede größere Metallmasse in einem Umkreise von mehreren Metern stets noch mit dem Schwingungskreise kapazitiv gekoppelt ist, so daß es überhaupt schwer sein dürfte, im Kopfhörer völlige Tonlosigkeit in der Nähe der Glimmlampe zu erzielen. Verwendung eines Verstärkers vergrößert selbstverständlich den Hörbarkeitsradius. Bei der Beurteilung dieser Empfindlichkeit des Telephons ist noch zu berücksichtigen, daß durch die Glimmlampe nur ein Strom von einigen Zehntel Milliampere fließt.

Photoeffekt. Der eine von uns[1]) hat bereits früher darauf hingewiesen, daß die Glimmlampe zum Nachweis des Photoeffektes benutzt werden kann. Derselbe Versuch läßt sich auch mit der schwingenden Glimmlampe ausführen.

Durch die Belichtung wird ja die Zündspannung der Lampe herabgesetzt, die Leitfähigkeit durch die vermehrte Ionisation entsprechend vergrößert. Zum Nachweis kann man daher die in Fig. 1 wiedergegebene Versuchsanordnung ohne weiteres verwenden. Belichtet man nämlich die Glimmlampe, und zwar die Kathode derselben mit dem intensiven Lichte einer Bogenlampe, so geht aus den erwähnten Gründen der Ton in die Höhe. (Um jede Spannungsschwankung, die evt. beim Ein- und Ausschalten der Bogenlampe auftreten könnte, zu vermeiden, blendet man das Licht derselben nur durch einen Pappschirm ab.) Selbstverständlich läßt sich auch die Intensitätsabnahme des Lichtes mit der Entfernung demonstrieren. Beim Annähern und Entfernen der Lichtquelle steigt und sinkt der Ton in gleichen Maße. Ebenso leicht ist die Selektivität des Effektes zu zeigen. Vorschalten eines blauen oder selbst noch eines dunkelvioletten Filters schwächt den Effekt fast gar nicht, helles gelbes Glas dagegen schon merklich und rotes Glas bringt den Effekt gänzlich zum Verschwinden. Eine etwas andere Ausführungsform des Versuches, die, wie wir erst nachträglich feststellten, bereits von v. Baeyer und Kutzner[2]) angegeben worden ist, ist die folgende: Man reguliert die Ladespannung durch das Potentiometer so ein, daß sie im Dunkeln gerade unterhalb der Zündspannung der Glimmlampe liegt, daß Schwingungen also nicht zustande kommen können. Belichtet man nun wieder die Kathode, so treten unregelmäßige Zündungen der Lampe auf, die im Telephon gut hörbar sind und die bei Lichtabschluß sofort wieder aufhören. Man hört also gewissermaßen hier das lichtelektrische Auslösen von einzelnen Elektronen oder wahrscheinlicher von einzelnen Gruppen von Photoelektronen. Auf jeden Fall deutet dieser Versuch darauf hin, daß der Zündungsvorgang der Lampe statistischen Gesetzen unterworfen ist. Auch bei dieser Anordnung des Versuches gelingt der Nachweis der Selektivität des Photoeffektes leicht. Nach Angaben von v. Baeyer und Kutzner wirken radioaktive Präparate und Röntgenstrahlen ähnlich.

Zum Schlusse seien noch zwei Versuche aus der Akustik erwähnt. Nach der in Fig. 4 angegebenen Schaltung gelingt es, zwei verschiedene Tonschwingungen im Telephon übereinander zu lagern, ohne daß sie sich dabei gegenseitig in ihren Frequenzen beeinflussen. Hierbei ist es selbstverständlich gleichgültig, ob man einen Silitstab oder eine Elektronenröhre als Aufladewiderstand benutzt. Stimmt man also beide Schwingungskreise mit Hilfe der Drehkondensatoren auf nahezu gleiche Tonhöhe ab, so kann man im Telephon deutlich Schwebungen hören. Man wird aber bemerken, daß bei wenig Schwebungen pro Sekunde die Anzahl

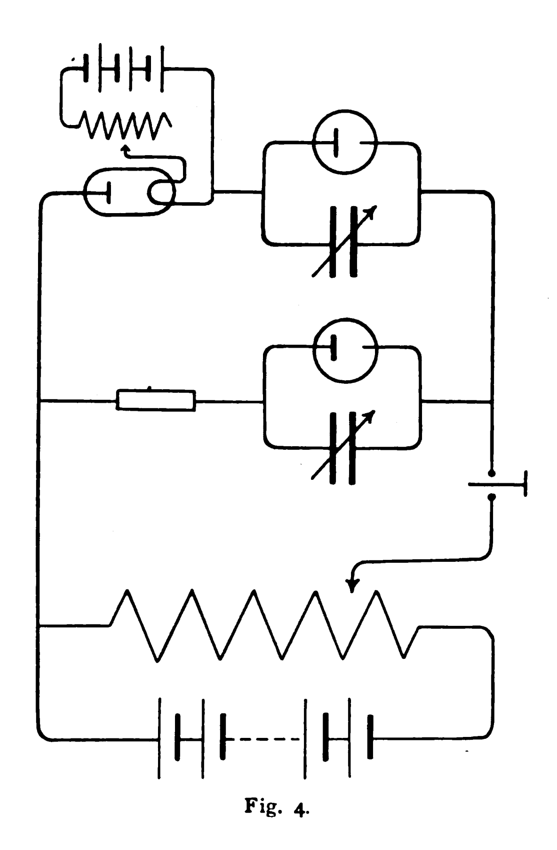


Fig. 4.

derselben etwas schwankt, der Ton also nicht gerade übermäßig konstant ist. Die Spannungskurve (Fig. 2) eines Schwingungskreises läßt nun sofort erkennen, daß die Töne auch nicht aus reinen Sinusschwingungen bestehen können, sondern Oberschwingungen beträchtlicher Intensität besitzen müssen. Dies ist in der Tat der Fall. Stimmt man nämlich die beiden Schwingungskreise auf Grundton und Oktave oder nächsthöhere Quinte ab, so hört man wieder deutlich Schwebungen. Man kann so leicht noch den dritten bis vierten Oberton der Schwingung nachweisen; auffallend ist, daß man dabei fast regelmäßig den Grundton schweben hört, nicht etwa den betreffenden, in Wirklichkeit mit dem Überlagerungston interferierenden Oberton. Auf eine Erscheinung sei bei dieser Ge-

1) A. Lambertz, Physik. Zeitschr. **26**, 254, 1925.
2) O. v. Baeyer u. W. Kutzner, Zeitschr. f. Phys. **21**, 46, 1924.

legenheit noch kurz hingewiesen. Nach den Schwingungsformeln (2) und (3) müßten sich für die entsprechenden Obertöne die Kapazitäten genau wie 1 : 2 : 3 ... verhalten. Dies trifft jedoch nicht exakt zu, und zwar deshalb, weil die „dynamische" Zündspannung eine Abhängigkeit von der Frequenz besitzt. So ergab z. B. bei einer Versuchsreihe der geeichte Drehkondensator die Ablesungen 49°, 100°, 155° für die entsprechenden Obertöne.

Es macht in der Regel gewisse Schwierigkeiten, den Differenzton zweier Töne wirklich einwandfrei in einem größeren Raum vorzuführen, da die hierzu erforderlichen Schallquellen hoher Frequenz mit genügender Intensität schwer herzustellen sind und der dann entstehende Interferenzton, solange diese Schallquellen sich in der Tonhöhe nicht kontinuierlich verändern lassen, in der Regel auch eine ungeeignete Frequenz besitzt. Beide Übelstände sind bei dieser Versuchsanordnung vermieden worden. Stellt man also beide Schwingungskreise so ein, daß die Töne nahe an der oberen Hörbarkeitsgrenze liegen, aber noch deutlich wahrnehmbar bleiben, so hört man sehr deutlich neben den beiden hohen Tönen den viel tieferen Differenzton, dessen Frequenz sich auch durch Drehen eines der beiden Drehkondensatoren im gleichen Maße ändert.

Wir möchten hiermit die Auswahl der Vorlesungsversuche abschließen, mit deren Beschreibung keineswegs gemeint sein soll, daß nun unbedingt jeder dieser Versuche mit der Glimmlampe ausgeführt werden muß. Es geht selbstverständlich auch anders, wie wir auch gerne dahingestellt lassen möchten, ob die hier mitgeteilte Ausführungsform des Versuches immer die zweckmäßigste ist. Die Glimmlampe erfreut sich aber heute in der Experimentiertechnik einer großen Beliebtheit, was die vielen in letzter Zeit erfolgten Mitteilungen von Versuchen zur Genüge beweisen. An der einen oder anderen Stelle gelegentlich angewendet, dürfte sie deshalb als eine bei Vortragenden und Hörern gleich angenehme Neuerung der Ausführungsform eines Versuches empfunden werden. In diesem Sinne nur sollen die hier mitgeteilten Versuche eine Anregung zur Auffindung weiterer Anwendungsmöglichkeiten der Glimmlampe geben.

(Eingegangen 19. Dezember 1925.)

Zur Demonstration des Magnuseffektes.

Von Franz P. Defregger.

Das einfachste Hilfsmittel zur Demonstration des Magnuseffektes an fallenden Körpern ist bekanntlich ein Hohlzylinder aus Papier[1]), der nach Prandtls Vorgang an den Enden mit überstehenden Scheiben ausgerüstet ist, so daß er die Form einer Spule bekommt. Wirft man einen derartigen Zylinder in irgendeiner Weise unter gleichzeitiger Erteilung eines möglichst starken Drehimpulses (z. B. indem man ihn in der Mitte mit Untergriff faßt, schräg nach vorn hochwirft und im Augenblick des Loslassens die Hand an seiner Unterseite rasch zurückzieht), so kann man die Abweichung seiner Flugbahn von der normalen Wurflinie meist deutlich erkennen. Aber abgesehen davon, daß das richtige Abwerfen eine gewisse Geschicklichkeit erfordert und daher leicht mehr oder weniger mißlingen kann, hat man es dabei selbst bei richtiger Ausführung nicht gerade mit einem glänzenden Demonstrationsversuch zu tun. Um nun einerseits das Mißlingen des Versuches mit Sicherheit zu vermeiden und andererseits den Effekt deutlicher in Erscheinung treten zu lassen, hat der Verfasser ein durch eine Feder angetriebenes Laufwerk konstruiert, das den mit einer hölzernen Achse versehenen Zylinder in horizontaler Lage in rasche Rotation versetzt und dann fallen läßt[2]). Man gewinnt damit den Vorteil, daß man, da äußerste Leichtigkeit des Zylinders wegen der höheren Umdrehungszahl nicht mehr in demselben Maße Erfordernis ist, die Scheiben am Rande mit Metallringen versteifen und gleichzeitig beschweren kann, wodurch das Trägheitsmoment des Zylinders so bedeutend erhöht wird, daß einerseits der erteilte Drehimpuls nicht durch die Luftreibung allzu rasch aufgezehrt wird, und andererseits die horizontale Achsenlage des Zylinders durch die Kreiselwirkung der Scheiben vollständig aufrecht erhalten wird, was mit leichten Scheiben oder gar ohne Scheiben nicht der Fall ist. Bei Anwendung dieser Abwurfvorrichtung tritt die noch ungewohnte Kraftwirkung des Magnuseffektes mit überraschender Deutlichkeit hervor. Die Bahn des Zylinders hat ungefähr den in Fig. 1 skizzierten Verlauf. Sie führt also nicht nur mit verhältnismäßig geringer Neigung abwärts, sondern weist sogar unter Umständen ansteigende Teile auf. Die Anzahl der Stufen (P, R, vgl. Fig. 1), in denen sich der Fall vollzieht, hängt natürlich, ebenso

1) Vgl. Prandtl, Magnuseffekt und Windkraftschiff in „Die Naturwissenschaften", 13. Jahrgang, S. 93 ff., 1925.

2) Der Apparat wird von den Physikalischen Werkstätten A.-G., Göttingen, hergestellt, und unter der Bezeichnung „Magnus-Apparat" in den Handel gebracht.



wie die durchschnittliche Neigung der Bahn und die Fallzeit, von Gewicht, Trägheitsmoment und Umdrehungszahl des Zylinders ab. Bei Versuchen mit 2 m Fallhöhe war der horizontal zurückgelegte Weg im Maximum nahezu 5 m,

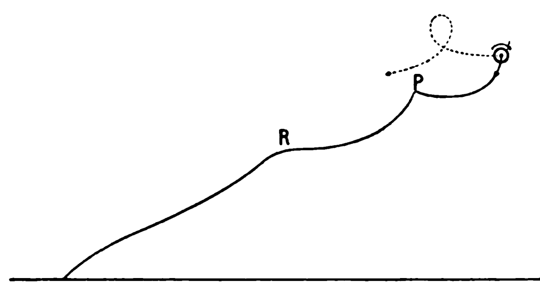


Fig. 1

die längste beobachtete Fallzeit etwa $3^1/_2$ Sekunden, während der nicht rotierende Zylinder dieselbe Höhe in etwa $^3/_4$ Sekunden durchfällt.

Die Handhabung des Apparates ist äußerst einfach: Man zieht die Feder auf, setzt den Zylinder in die Lager ein und löst durch Ziehen an einem Kettchen das Laufwerk aus. Dieses versetzt dann den Zylinder in Rotation, läßt ihn fallen und arretiert sich darauf selbst, so daß

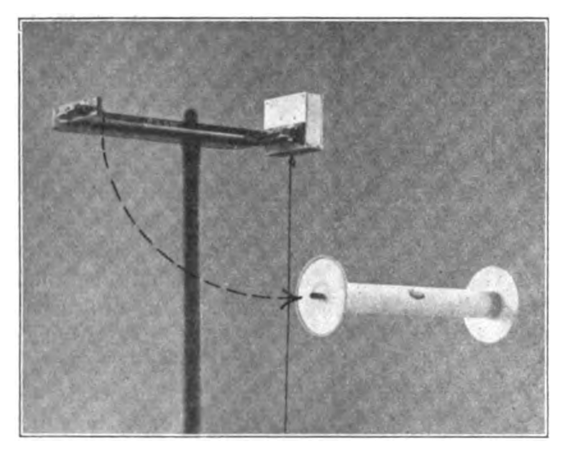


Fig. 2.

man den Versuch ohne erneutes Aufziehen mehrmals wiederholen kann.

Soll der Fall aus größerer Höhe erfolgen, so wird die Vorrichtung mittels einer dafür vorgesehenen Öse auf einen Besenstiel gesteckt und damit hochgehalten. Das Auslösen des Laufwerkes geschieht dann mit einer dünnen Schnur mit Haken, die man zur Verlängerung an das Abzugkettchen hängt. Die Fig. 2 zeigt den auf einem Stiel steckenden Apparat nebst Flugzylinder kurz nach dem Abwurf. Die von dem einen Achsenende durchlaufene Bahn ist punktiert angedeutet. Um einen Anhalt über den Maßstab der Abbildung zu geben, sei erwähnt, daß der Flugzylinder 220 mm lang ist.

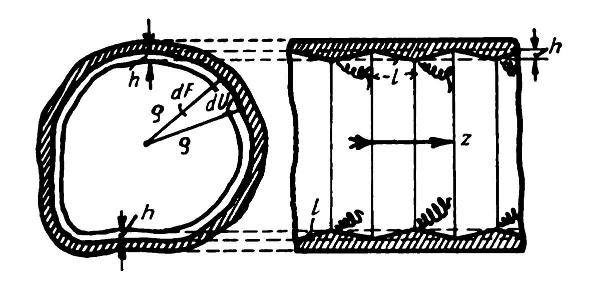
Erteilt man dem Zylinder durch Bewegen des ganzen Apparates im Augenblick des Abfallens einen geeigneten Impuls in horizontaler Richtung, so muß die Flugbahn, wie leicht einzusehen ist, eine Schleife bilden (in der Fig. 1 punktiert eingezeichnet). Um diesen Versuch zu erleichtern, ist an dem Laufwerk ein Knopf angebracht, mittels dessen man das Werk so umstellen kann, daß es den Zylinder nicht mehr selbsttätig abwirft und sich erst arretiert, nachdem man ihn mittels einer zweiten Schnur abgeworfen hat. Da nämlich in diesem Falle das Abwerfen möglichst genau in dem gewünschten Augenblick erfolgen soll, ist es vorteilhafter, es von Hand zu besorgen.

(Eingegangen 9. Januar 1926.)

Die Wandrauhigkeit in der Strömungslehre.

Von H. Lorenz.

Bei langsamer Relativströmung einer Flüssigkeit längs einer festen Wand spielt deren Oberflächenbeschaffenheit keine Rolle, da die Unebenheiten von den an der Wand hinschleichenden Stromfäden eingehüllt und vom Gebiete der



rascheren Bewegung abgesperrt werden. Der Bewegungswiderstand ist in diesem Falle ausschließlich durch die reine Flüssigkeitsreibung bedingt, die mit einem als Zähigkeit bezeichneten Beiwerte μ dem Geschwindigkeitsgefälle normal zur Wand verhältnisgleich ist. Nach Überschreiten einer durch die sogenannte Reynoldssche kritische Zahl bestimmten Stromgeschwindigkeit bildet sich eine Grenzschicht als Träger des Geschwindigkeitsgefälles aus, deren Dicke mit wachsender Geschwindigkeit abnimmt. Bei diesem turbulenten Vorgange werden die Stromfäden innerhalb der Grenzschicht an der Wandrauhigkeit teilweise zerrissen und in Wirbelballen aufgelöst, die in die Hauptströmung übertreten und sich mit dieser vermischen, wobei ihre durch

innere Reibung in Wärme übergeführte Drehwucht für die Strömung verloren geht.

Um den Einfluß der Wirbelbildung auf den Stromverlauf rechnerisch zu erfassen, denken wir uns die Wandrauhigkeit durch in bestimmten Abständen sich wiederholende, stetig ansteigende Rohrverengungen des Stromquerschnittes F vom Umfang U ersetzt. Bedeutet dann h die mittlere Höhe der Verengung, so ändert sich die mittlere Stromgeschwindigkeit w_0 in w so zwar, daß

$$w_0 F = (F - U h) w,$$

$$w - w_0 = \frac{U h}{F} w \qquad (1)$$

ist. Die Zunahme der Geschwindigkeit bedingt aber mit dem Raumgewicht γ und der Erdbeschleunigung g ein Druckgefälle in der Stromrichtung z von

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{\gamma}{g}\frac{dw}{dt} = \frac{\gamma}{g} w \frac{dw}{dz}, \qquad (2)$$

worin wir auch unter Einführung der Anstieglänge der Rohrverengung nach (1) schreiben dürfen:

$$\frac{dw}{dz} = \frac{w - w_0}{l} = \frac{U h}{F l} w \qquad (1\,a)$$

und damit an Stelle von (2) erhalten

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{\gamma}{g}\frac{U}{F}\frac{h}{l} w^2. \qquad (2\,a)$$

Das Verhältnis von $F:U$ bezeichnet man in der Technik als den hydraulischen oder Profilradius; richtiger wäre es, da mit dem Krümmungsarm ϱ des Umfanges $2\,dF = \varrho\,dU$ ist, den Mittelwert

$$\frac{2F}{U} = r \qquad (3)$$

einzuführen, womit (2a) übergeht in:

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{\gamma}{g}\frac{2}{r}\frac{h}{l} w^2 = \frac{4h}{l}\frac{\gamma}{2g}\frac{w^2}{r} = \lambda_0 \frac{\gamma}{2g}\frac{w^2}{r}. \qquad (2\,b)$$

Hierin ist

$$\lambda_0 = \frac{4h}{l} \qquad (4)$$

nichts anderes als die gesuchte Rauhigkeitsziffer, die sich auch für sehr große Reynoldssche Zahlen

$$R = \frac{\gamma w r}{\mu g} \qquad (5)$$

als Grenzwert des allgemeinen Faktors λ in der Formel:

$$-\frac{dp}{dz} = \lambda \frac{\gamma}{2g}\frac{w^2}{r} \qquad (6)$$

ergibt[1]). Die Rauhigkeit einer Wand ist demnach nicht durch die absolute Höhe h der Unebenheiten, sondern von deren Anstieg $h:l$ bedingt. Insbesondere kann man, da λ_0 schon eine Zahl ist, nicht von einer relativen Rauhigkeit $h:r$ sprechen, wie es wohl gelegentlich bei der Beurteilung von Modellversuchen geschehen ist, die man aus diesem Grunde in kleinerem Maßstabe mit einem Wandbaustoff von glätterer Oberfläche angestellt hat. Daraus dürfen sich wohl die bekannten Unstimmigkeiten der Schleppversuche von Schiffsmodellen erklären, die man z. T. wegen der leichteren Bearbeitung aus Paraffin statt aus demselben Blech wie die Haut der Schiffskörper anzufertigen pflegt. Auch Druckabfallversuche sind nur miteinander vergleichbar, wenn die benutzten Rohre trotz verschiedener Durchmesser aus demselben Baustoff und gleicher Oberflächenbeschaffenheit bestehen. Die Nichtbeobachtung dieser Forderung hat dann eine große Streuung der Versuchswerte von λ zur Folge, die im Verein mit häufig unzweckmäßiger Anordnung der Schaubilder die Klärung des Turbulenzproblems so lange verzögert hat.

1) Lorenz, „Das Turbulenzproblem für das gerade Kreisrohr". Physik. Zeitschr. **26**, 557, 1925; sowie Ergänzungsheft „Technische Mechanik" der Zeitschr. d. Ver. d. Ingenieure 1925.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule.

(Eingegangen 25. Januar 1926.)

Nachtrag zu der Notiz: „Über ein einfaches und sicheres Verfahren zur Abätzung dünnster Wollastondrähte" in Bd. 26, 913, 1925 dieser Zeitschrift.

Von Rud. Suhrmann u. K. Clusius.

Herr Prof. Waetzmann macht uns freundlichst darauf aufmerksam, daß er in der gemeinsamen mit Herrn J. Friese in der Zeitschr. f. Phys. **34**, 131, 1925 veröffentlichten Arbeit über „Absolute Temperaturmessung in stehenden Schallwellen" ein ähnliches Verfahren wie das oben beschriebene zur elektrolytischen Entfernung des Silbers unter Verwendung von Kaliumsilbercyanidlösung angewandt hat, da die verschiedenen Abätzverfahren keine einwandfreien Drähte ergaben. Wir bedauern, daß uns diese Notiz in der Arbeit der beiden Herren entgangen ist, und halten es übrigens für möglich, daß auch in der älteren Literatur gelegentlich ein ähnliches Verfahren bereits beschrieben worden ist, da ja bei der technischen Goldgewinnung in ganz entsprechender Weise das Auflösen von Gold in Cyankaliumlösung unter

Gegenwart von Luftsauerstoff nach den Gleichungen:

$$2\,Au + 4\,KCN + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 2\,Au(CN)_2K + 2\,KOH + H_2O_2$$

$$2\,Au + 4\,KCN + H_2O_2 \rightarrow 2\,Au(CN)_2K + 2\,KOH$$

im großen betrieben wird.

Wir glaubten aber, daß den Fachgenossen die Mitteilung des von uns angewandten Kunstgriffes zur Abätzung von Wollastondrähten willkommen sein würde, da, wie wir uns überzeugten, die elektrolytische Auflösung von Silber in Cyankaliumlösung unter der Einwirkung des Sauerstoffs in Physikerkreisen nicht allgemein bekannt ist. In E. v. Angerer, Technische Kunstgriffe z. B. ist nur das viel mühsamere Abätzen mittels der Salpetersäure erwähnt.

Physikal.-Chem. Institut der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 1. Februar 1926.)

BESPRECHUNGEN.

M. Schlick, Allgemeine Erkenntnislehre. Gr.-8⁰. IX u. 375 S., 2. Auflage. Berlin, Julius Springer. 1925. M. 18.—, geb. M. 19.20.

Das Buch ist 1918 erschienen und 1919 im 20. Jahrg. dieser Zeitschrift, S. 382 von P. Bernays besprochen worden. Die vorliegende 2. Auflage unterscheidet sich von der ersten durch kleine Zusätze und die Weglassung minder wichtiger polemischer Ausführungen. Nur die Auseinandersetzung mit Kant ist beibehalten und die mit Mach erweitert worden.

Aus diesem letzteren Teil hebe ich eine bestimmte Stelle hervor, die für den Physiker, wie überhaupt jeden Naturforscher, der sich für die philosophischen Grundlagen seiner Wissenschaft interessiert, von großer Wichtigkeit ist: ich meine die Kritik, die Schlick an der Millschen Behandlung des Wirklichkeitsproblems übt. Der Satz von John Stuart Mill, daß „die Existenz einer Erscheinung nur ein anderes Wort sei für die Wahrnehmung derselben oder für die gefolgerte Möglichkeit, sie wahrzunehmen", ist für Schlick eine „Ungereimtheit". Denn: „Das Mögliche ist ja etwas, das unter gewissen Bedingungen zum Wirklichen wird, dessen Sein also von der ‚Wirklichkeit' gewisser Umstände abhängt. Es gibt mithin einen Zirkel, wenn man nun das Wirkliche seinerseits wieder durch das Mögliche bestimmen wollte". (Schlick, l. c.)

„Wie erläuterungsbedürftig ist nicht der Begriff der Möglichkeit in der Philosophie!" ruft Schlick aus. Aber J. St. Mill hat doch an jener von Schlick herangezogenen Stelle seiner „Logik" (Buch III, Kap. 24) gezeigt, daß dieser erläuterungsbedürftige Begriff der „Möglichkeit" für seinen Wirklichkeitsbegriff gar nicht nötig ist, wodurch auch der Einwand des logischen ‚Zirkels" fällt. In den folgenden Sätzen nämlich formuliert er klar und unzweideutig und ohne von dem „Möglichkeits"-Begriffe Gebrauch zu machen, was er unter „Wirklichkeit" versteht. Mill sagt: „Wenn die Erscheinung in dem Bereich der gegenwärtigen Beobachtung ist, so überzeugen wir uns durch gegenwärtige Beobachtung von ihrer Existenz; wenn sie außerhalb dieses Bereiches ist und daher abwesend genannt wird, so folgern wir ihre Existenz aus Merkmalen oder Beweisen. Aber was können dies für Beweise sein? Andere Erscheinungen, von denen durch Induktion erwiesen ist, daß sie mit der abwesenden Erscheinung entweder durch Folge oder Zugleichsein im Zusammenhang stehen".

Also: Auch die Wirklichkeit der nicht wahrgenommenen Erscheinungen wird — nach Mill — durch Wahrnehmung festgestellt, nämlich: durch die Wahrnehmung von anderen Erscheinungen, die mit den ersteren durch ein Naturgesetz verbunden sind. Zum Beispiel: Wenn wir das Atom auch nicht sehen, so können wir doch — nach Mill — seine Existenz behaupten, indem wir dieselbe „aus Merkmalen oder Beweisen folgern".

Ein Zirkel ist also bei Mill gewiß nicht vorhanden. Im Gegenteil: Was er in jenen wenigen, klassischen Sätzen formulierte, ist nichts anderes als der Wirklichkeitsbegriff der exakten Naturwissenschaft.

Heinrich Löwy.

E. Wedekind, Kolloidchemie. 8⁰. 122 S. Mit 9 Figuren. Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter u. Co. 1925, Sammlung Göschen Nr. 897. Preis geb. M. 1,25.

Diese gut disponierte Übersicht über die wichtigeren Tatsachen der Kolloidchemie wird hier vom Standpunkt des Chemikers aus gegeben. Die Zahl der für ein breiteres Publikum bestimmten Darstellungen der Kolloidchemie ist heute bereits sehr groß und es finden sich darunter auch genügend viele in jeder Beziehung vorzügliche Werke. Immerhin wird das im Rahmen und mit den äußeren Vorzügen der bekannten Sammlung erschienene Werkchen als eine angenehme Einführung in ein heute weithin interessierendes Gebiet dienen können.

L. Ebert.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Professor Dr. Kurt Hess von der organischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie in Berlin.

Gestorben: Der ord. Professor der Agrikulturchemie an der Universität München Geh. Regierungsrat Dr. Emil Ramann, der frühere ord. Professor der allgemeinen Chemie Knut Wilhelm Palmer an der Technischen Hochschule Stockholm, der a. o. Professor der pharmazeutischen und medizinischen Chemie an der Universität Freiburg i. B. Dr. Wilhelm Autenrieth.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Leitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 4 u. 5. Ausgegeben am 9. März 1926. No. 704—5. Printed in Germany. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Zusammenfassende Berichte:

Besprechungen:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 4/5. 1. März 1926. 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 7 am 5. März 1926.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Einsteinschen Gastheorie.

Von E. Schrödinger.

§ 1. Grundgedanke.

Als der wesentliche Punkt in der kürzlich von A. Einstein ausgearbeiteten neuen Gastheorie[1]) gilt wohl allgemein dieser, daß eine ganz neuartige Statistik, die sogenannte Bosesche Statistik[2]), auf die Bewegungen der Gasmoleküle anzuwenden sei. Diese neue Statistik als etwas Primäres, nicht weiter Erklärbares anzusehen, sträubt sich das natürliche Gefühl mit Recht[3]). Vielmehr scheint sich in ihr die Annahme einer gewissen Abhängigkeit voneinander oder einer Wechselwirkung der Gasmoleküle zu verhüllen, die jedoch in dieser Form nur schwer zu analysieren ist.

Man wird erwarten dürfen, einen tieferen Einblick in das eigentliche Wesen der neuen Theorie zu gewinnen, wenn es gelingt, die alten, an der Erfahrung erprobten und logisch wohlbegründeten statistischen Methoden in ihrem Recht zu belassen und die Änderung in den Grundlagen an einer Stelle vorzunehmen, wo sie ohne sacrificium intellectus möglich ist. Dazu führt folgender einfacher Gedanke: die Einsteinsche Gastheorie wird erhalten, indem man auf die Gasmoleküle die Form der Statistik anwendet, die, auf die „Lichtatome" angewendet, zum Planckschen Strahlungsgesetz führt. Aber man kann das Plancksche Strahlungsgesetz auch durch „natürliche" Statistik gewinnen, indem man sie auf die sog. „Ätherresonatoren", d. i. auf die Freiheitsgrade der Strahlung anwendet[1]). Die Lichtatome treten dann nur als die Energiestufen der Ätherresonatoren auf. Der Übergang von der natürlichen zur Boseschen Statistik kann stets ersetzt werden dadurch, daß man die Begriffe „Mannigfaltigkeit der energetischen Zustände" und „Mannigfaltigkeit der Träger dieser Zustände" die Rollen tauschen läßt. Man muß also einfach das Bild des Gases nach demjenigen Bilde der Hohlraumstrahlung formen, das noch nicht der extremen Lichtquantenvorstellung entspricht; dann wird die natürliche Statistik — etwa die bequeme Plancksche Methode der Zustandssumme — zur Einsteinschen Gastheorie führen. Das heißt nichts anderes, als Ernst machen mit der de Broglie[2])-Einsteinschen[3]) Undulationstheorie der bewegten Korpuskel, nach welcher dieselbe nichts weiter als eine Art „Schaumkamm" auf einer den Weltgrund bildenden Wellenstrahlung ist.

Die Durchführung dieses Gedankens scheint mir von genügendem Interesse, um sie hier auseinanderzusetzen.

§ 2. Das Gas als Oszillatorensystem. Bestimmung der freien Energie.

Wir gehen aus von der geläufigen Vorstellung, daß jedes von den n in einem Volumen V eingeschlossenen Molekülen eines einatomigen idealen Gases eine diskrete Folge von genau

1) A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 3.
2) Bose, Zeitschr. f. Phys. 26, 178, 1924.
3) Vgl. A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 33, 571, 1925. Im einzelnen kann ich allerdings diesen Ausführungen nicht zustimmen.

1) J. H. Jeans, Phil. Mag. 10, 91, 1905; P. Debye, Ann. d. Phys. 33, 1427, 1910. Vgl. den letzten Abschnitt von Planck, „Wärmestrahlung". — Ferner M. v. Laue, Ann. d. Phys. (4) 44, 1197, 1914.
2) L. de Broglie, Thèses, Paris (Edit. Masson & Cie.), 1924. Gleichlautend Ann. de Physique (10), 3, 22, 1925.
3) A. Einstein, l. c. § 8.



festgelegten Zuständen annehmen kann, in denen seine Energie die Werte

$$\varepsilon_1,\ \varepsilon_2 \ldots \ldots \varepsilon_s \ldots \ldots \text{ in inf.} \qquad (1)$$

hat. Es können in jedem Augenblick auch beliebig viele Moleküle denselben Zustand haben.

Aber nur des leichteren Verständnisses halber gehe ich von dieser geläufigen Vorstellung aus. In Wahrheit ordne ich jedem der Zustände, deren nach (1) das Einzelmolekül fähig ist, einen Freiheitsgrad des ganzen Systems zu und sage: der $s$te Freiheitsgrad hat die („schwingt mit der") Energie $n_s \varepsilon_s$, wenn — in der geläufigen Sprechweise — gerade n_s Moleküle sich im Zustand ε_s befinden. Der $s$te Freiheitsgrad verhält sich also wie ein eindimensionaler harmonischer Oszillator, denn er ist der Energiewerte

$$0,\ \varepsilon_s,\ 2\varepsilon_s, \ldots \ldots n_s \varepsilon_s \ldots \ldots \qquad (2)$$

fähig. Das ganze System ist also für die Rechnung ein Aggregat linearer Oszillatoren, wie ein Festkörper oder, besser gesagt, wie ein Strahlungsvolumen, denn die Anzahl der Oszillatoren ist nicht endlich. Das „Spektrum der Eigenschwingungen" ist durch (1) gegeben — wir können es vorläufig ganz willkürlich lassen.

Wir behandeln dieses System nach der Planckschen Methode der Zustandssumme. Das allgemeine Glied dieser Summe ist

$$e^{-\frac{1}{kT}(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \ldots + n_s\varepsilon_s + \ldots)}. \qquad (3)$$

Hätten wir es nun mit dem Festkörper oder mit dem Strahlungsvolumen zu tun, so würden die n_s keiner Beschränkung unterliegen und die Summe aller Glieder (3) würde in der wohlbekannten Weise aufspalten in ein Produkt einfacher Summen, deren jede als geometrische Reihe leicht summiert werden kann:

$$\prod_s \sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\frac{n_s \varepsilon_s}{kT}} = \prod_s \frac{1}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}}}. \qquad (4)$$

Das Produkt wäre endlich für den Festkörper, unendlich für das Strahlungsvolumen. Die Eigenart unseres Systems liegt darin, daß die n_s der Beschränkung unterliegen

$$\Sigma n_s = n. \qquad (5)$$

Daß diese der gewöhnlichen Gastheorie so triviale und selbstverständliche Bedingung nach Einsteins Theorie die eigentliche differentia specifica des Gaskörpers bildet — daneben besteht nur noch ein kleiner Unterschied im Spektrum (1) — scheint mir das wertvollste Ergebnis der vorliegenden Untersuchung.

Wir dürfen also in der Zustandssumme nur solche Glieder (3) stehen lassen, für die (5) erfüllt ist. D. h. wir müssen aus der Entwicklung des unendlichen Produktes (4) diejenigen Glieder heraussuchen, die in den unendlich vielen Variablen

$$x_s = e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}};\ s = 0,\ 1,\ 2,\ 3 \ldots \text{ in inf.} \qquad (6)$$

homogen vom Grade n sind. Diese Aufgabe löst der schöne Residuensatz der Funktionentheorie[1]). Man schreibe in (4), rechter Hand, statt jedes x_s das Produkt $z x_s$, multipliziere das Ganze mit z^{-n-1} und suche das Residuum der so erhaltenen Funktion der komplexen Variablen z an der Zelle $z = 0$. Dieses Residuum ist offenbar das $2\pi i$fache der gesuchten Zustandssumme, die wir Z nennen wollen:

$$Z = \frac{1}{2\pi i} \oint_{z=0} dz\, z^{-n-1} \prod_{s=1}^{\infty} \frac{1}{1 - z x_s}. \qquad (7)$$

Die Konvergenzuntersuchung des Π sei hier beiseite gesetzt. Im übrigen denken wir uns die ε_s als eine nichtnegative, wachsende, und zwar ins Unendliche wachsende Zahlenfolge. Der Integrand ist dann im Innern des Kreises $|z| < \frac{1}{x_1}$, außer bei $z = 0$, regulär und hat sonst außer dem Pol $z = 0$ nur noch die Folge von Polen

$$z_s = \frac{1}{x_s} \geqq \frac{1}{x_1};\ s = 1,\ 2,\ 3, \ldots \qquad (8)$$

auf der positiven reellen Achse, die sich im Unendlichen häufen, wo eine wesentliche Singularität liegt. Zur Auswertung von (7) wird man die sogen. Methode des Sattelwertes[2]) („method of steepest descents") anwenden dürfen. Der Integrand hat auf der reellen Achse zwischen 0 und $\frac{1}{x_1}$ ein wegen der enormen Größe von n außerordentlich scharfes Minimum, sagen wir bei $z = r$. Eben dieser Funktionswert bildet ein sehr scharfes Maximum auf dem Kreise $|z| = r$, und zwar deshalb, weil die Derivierten einer analytischen Funktion von der Richtung unabhängig sind und das zweite Differenzial für rein imaginäres Inkrement sehr große negative Werte annimmt, wenn es für reelles Inkrement sehr große positive Werte hat. Man verlegt die Integration auf den genannten Kreis und darf sie, wie sich zeigen läßt[3]), auf die nächste Umgebung von $z = r$ beschränken.

1) Die Einführung der hier benutzten eleganten Methode in die Statistik verdankt man C. G. Darwin u. R. H. Fowler, Phil. Mag. **44**, 450, 1922 (s. a. ebendort S. 823 u. **45**, 1, 1923).

2) B. Riemann, Ges. Math. Werke u. Wissenschaftlicher Nachlaß, S. 424 (2. Aufl. Leipzig, bei Teubner, 1892). P. Debye, Math. Ann. **67**, 535, 1909. S. a. Darwin u. Fowler, l. c. S. 462.

3) Siehe das vorige Zitat.

Für die Stelle r des Minimums erhält man durch logarithmisches Differenzieren

$$-\frac{n+1}{r}+\sum_{s=1}^{\infty}\frac{x_s}{1-rx_s}=0. \tag{9}$$

Nun setze man auf dem Kreis $z=re^{i\varphi}$ und entwickele den Logarithmus des Integranden in eine Potenzreihe nach φ. Mit Beachtung von (9) wird man finden

$$\lg\left(z^{-n-1}\prod_{s=1}^{\infty}\frac{1}{1-zx_s}\right)=\lg\left(r^{-n-1}\prod_{s=1}^{\infty}\frac{1}{1-rx_s}\right)-\frac{1}{2}\varphi^2 r\sum_{0}^{\infty}\frac{x_s}{(1-rx_s)^2}+\dots \tag{10}$$

Setzt man das in (7) ein, wo noch $dz=i d\varphi$ zu schreiben ist, so darf man mit einer gewissen, und zwar sehr guten Näherung, die wir hier nicht abschätzen wollen, die Glieder mit φ^3 usw. vernachlässigen und die Integration von $\varphi=-\infty$ bis $\varphi=+\infty$ erstrecken. So erhält man

$$Z=\left(2\pi r\sum_{s=1}^{\infty}\frac{x_s}{(1-rx_s)^2}\right)^{-\frac{1}{2}}r^{-n-1}\prod_{s=1}^{\infty}\frac{1}{1-rx_s}. \tag{11}$$

Für die Plancksche Ψ-Funktion, d. i. die negative, durch die Temperatur dividierte freie Energie findet man ($\Psi=k\lg Z$):

$$\Psi=-k\left\{\sum_{s=1}^{\infty}\lg(1-rx_s)+(n+1)\lg r+\frac{1}{2}\lg\left(2\pi r\sum_{s=1}^{\infty}\frac{x_s}{(1-rx_s)^2}\right)\right\}. \tag{12}$$

Wir erinnern an die Bedeutung der x_s nach (6). Die Zahl r ist durch (9), d. h. durch

$$n+1=r\sum_{s=1}^{\infty}\frac{x_s}{1-rx_s}, \tag{9'}$$

bestimmt. — Vergleicht man unser in (6), (12) und (9′) enthaltenes Ergebnis mit dem von Einstein (Berl. Ber. 1924, S. 263f., Gleichungen (8^1), (9^2), (6a), (13) und (14)), so kann man leicht die volle Übereinstimmung feststellen, unter dem Vorbehalt, daß das letzte Glied der $\{\}$ in unserer Gleichung (12) vernachlässigt werden darf. Unsere Größe r heißt[1] bei Einstein e^{-A}. Daß bei uns überall $n+1$ an Stelle von n auftritt, ist natürlich völlig belanglos. Im übrigen sind unsere Formeln noch wesentlich allgemeiner, das „Frequenzenspektrum" (1) oder, anders ausgedrückt, die Energiestufen des Einzelmoleküls, sind darin noch allgemein gelassen.

Was die Vernachlässigung des letzten Gliedes in (12) anlangt, so wird sie im allgemeinen dadurch zu rechtfertigen sein, daß die darin auftretende Σ zwar größer, aber nicht von höherer Größenordnung sein wird als die in (9′) auftretende. Das in Rede stehende Glied wird dann von der Größenordnung $\lg(n+1)$ und ist gegen das vorhergehende im allgemeinen klein. Wir kommen auf diese Frage noch zurück.

§ 3. Bestimmung des Frequenzenspektrums.

Es würde inkonsequent sein, sich hier mit der Einsteinschen Bestimmung der Molekülenergiestufen (1) durch Quanteneinteilung des Molekülphasenraums zu begnügen. Denn für uns ist (1) das Frequenzenspektrum des Gasvolumens V. Wir berechnen es in engem Anschluß an L. de Broglie[1]) aus der Vorstellung, daß ein mit der Geschwindigkeit $v=\beta c$ bewegtes Molekül von der Ruhmasse m nichts weiter ist als ein „Signal", man könnte sagen „der Schaumkamm", eines Wellensystems, dessen Frequenz ν in der Nachbarschaft von

$$\nu=\frac{mc^2}{h\sqrt{1-\beta^2}} \tag{13}$$

liegt und für dessen Phasengeschwindigkeit u ein Dispersionsgesetz gilt, das durch vorstehende Gleichung, in Verbindung mit

$$u=\frac{c}{\beta}=\frac{c^2}{v} \tag{14}$$

gegeben wird (v spielt dann die Rolle der Signalgeschwindigkeit, wie man leicht nachrechnet und de Broglie gezeigt hat). — Es handelt sich darum, die Anzahl der Eigenschwingungen eines Volumens V abzuzählen für einen Wellenvorgang, der diesem Dispersionsgesetz

1) Unser r ist also Einsteins „Entartungsparameter" λ. Nur besteht für uns vorläufig nicht die Beschränkung $r<1$, sondern bloß $r<\frac{1}{x_1}$. Unsere Größe rx_s heißt bei Einstein $e^{-\alpha^s}$.

1) Siehe das Zitat zu § 1.

unterliegt. Nennen wir s die Anzahl der Eigenschwingungen mit Wellenlängen zwischen ∞ und λ, so ist bekanntlich[1])

$$s = \frac{4\pi V}{3} \lambda^{-3}, \tag{15}$$

wenn wir die oszillierende Zustandsgröße (Raumfunktion) als einen Skalar ansehen — nur so erhält man ein vernünftiges Resultat. Mit

$$\lambda^{-1} = \frac{\nu}{u} = \frac{mc\beta}{h\sqrt{1-\beta^2}} \tag{16}$$

gibt (15)

$$s = \frac{4\pi V}{3} \frac{m^3 c^3 \beta^3}{h^3 (1-\beta^2)^{\frac{3}{2}}}. \tag{17}$$

Daraus erhält man leicht für das gesuchte Energiequant der $s$ten Eigenschwingung:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_s = h\nu_s = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{J^2 s^{2/3}}{m^2 c^2}} \\ \left(J = h\left(\frac{4\pi V}{3}\right)^{-\frac{1}{3}}\right). \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

J ist ein gewisses, nur von der Größe des Volumens, nicht von der Natur des Gases abhängiges Impulsquant. Für den in der Gastheorie allein in Betracht kommenden Fall sehr kleiner β-Werte ist es bequemer und gewohnter, wenn auch weniger konsequent, unter den ε_s nur die kinetischen Energien zu verstehen. Man erhält dann näherungsweise

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_s = mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right) = \\ = mc^2\left(\sqrt{1 + \frac{J^2 s^{\frac{2}{3}}}{m^2 c^2}} - 1\right) = \frac{J^2}{2m} s^{\frac{2}{3}} = \\ = (2m)^{-1} h^2 \left(\frac{4\pi V}{3}\right)^{-\frac{2}{3}} s^{\frac{2}{3}}, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

was natürlich genau mit Einsteins Gleichung (8), S. 263 l. c. übereinstimmt.

Liegt, umgekehrt, β sehr nahe an 1, so erhält man aus (18) angenähert

$$\left.\begin{aligned} h\nu_s = J c s^{\frac{1}{3}} \\ \text{oder} \quad s = \frac{4\pi V}{3} \frac{\nu_s^3}{c^3} \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

d. i. — bis auf den berüchtigten „Polarisationsfaktor" 2 — die bekannte Formel für die Freiheitsgrade der Hohlraumstrahlung.

Die Verschiedenheit des Exponenten von s ($s^{2/3}$ in (19), $s^{1/3}$ in (20)) ist der zweite charakteristische Unterschied zwischen Hohlraumstrahlung und Gas. Die Erhöhung des Exponenten auf $^2/_3$ im Gebiete der langen Wellen ist eine Folge der Dispersion. Die Dispersion der Phasengeschwindigkeit ist nach (13) und (14) für lange Wellen sehr bedeutend, verschwindet dagegen praktisch für kurze Wellen, sobald β an 1 heranrückt. Dieses Verhalten ist gerade das entgegengesetzte wie bei den sogenannten elastischen Schwingungszweigen[1]) des festen Körpers, hat dagegen eine gewisse Ähnlichkeit mit den sogenannten optischen Schwingungszweigen[1]) des mehratomigen Festkörpers. Im Gebiet der langen Wellen ist die Übereinstimmung sogar vollkommen, indem hier wie dort die Frequenz von der Wellenlänge praktisch unabhängig, mithin die Phasengeschwindigkeit mit der Wellenlänge direkt proportional wird. Ob dieser Übereinstimmung eine tiefere Bedeutung zukommt, wird noch zu untersuchen sein.

Auf einen wesentlichen Unterschied zwischen unserem Ergebnis (19) für die Energiestufen und dem von Einstein benützten Ansatz müssen wir noch ausdrücklich hinweisen. Wir dürfen in (19) den Wert $s = 0$ nicht zulassen, während Einstein ihn zuläßt. Für den Ruhezustand des Moleküls, $\beta = 0$, wird nämlich nach (16) die Wellenlänge unendlich groß, während die Wellenlänge der langwelligsten Eigenschwingung von der Größenordnung $V^{1/3}$ ist. Überhaupt ist (19) für kleine s nur eine sehr grobe Näherung, weil das bekanntlich von (15) gilt. Das Spektralgesetz der niedersten Eigenfrequenzen hängt bekanntlich noch von der Form des Schwingungsvolumens ab. Ergebnisse, bei deren Herleitung die Inanspruchnahme der Verteilung (19) auch für kleine s wesentlich ist, wären daher mit großer Vorsicht aufzunehmen. Allgemein kann man nur sagen, daß solche Ergebnisse nach der hier vorgetragenen Theorie von der Gestalt des Gasvolumens wesentlich abhängen müssen.

Ich habe mich davon überzeugt, daß durch den Fortfall des Ruhezustands in der Einsteinschen Gastheorie keinerlei Schwierigkeit verursacht wird. Nur entfällt natürlich der von Einstein beschriebene Vorgang der „Kondensation". Der Entartungsparameter, bei uns r, bei Einstein $\lambda = e^{-A}$, kann dann die Einheit überschreiten, bis zu dem Wert

1) Siehe z. B. L. Flamm, Physik. Zeitschr. 19, 122, 1918. — Für die exakte Begründung bei beliebiger Gestalt des Volumens s. H. Weyl, Math. Ann. 71, 441, 1912.

1) Vgl. z. B. den ausgezeichneten Bericht G. Heckmanns in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften" 4, 118, 1925.



$$\frac{1}{x_1} = e^{\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{4\pi V}{3}\right)^{-\frac{2}{3}}}. \tag{21}$$

Ich möchte auf die näheren Einzelheiten im Augenblick nicht eingehen, sondern nur ausdrücklich aussprechen, daß mir die Zulassung des Ruhezustandes mit den Grundlagen der Theorie nicht vereinbar erscheint (aus dem obengenannten Grunde: weil ihm eine unendlich lange Phasenwelle entspricht).

Zu ernsthafteren Bedenken gibt Anlaß der Umstand, daß das Frequenzenspektrum (18) oder (19) ebenso wie schon das Dispersionsgesetz (13), (14) die Molekülmasse enthält, also nicht eine Eigenschaft des Volumens V an und für sich ist, sondern von der Qualität (hingegen nicht von der Quantität!) seines Inhaltes abhängt. Es genügt nicht etwa, sich zu denken, das spezielle Molekül sei durch seine Eigenart (Masse) mitbestimmend für die Frequenz ν des Vorganges, von welcher die Phasengeschwindigkeit u dann in universeller Weise abhänge. Letzteres trifft nämlich nicht zu. Bezeichne

$$\nu_0 = \frac{mc^2}{h}$$

die Ruhfrequenz des Moleküls, so ergibt sich aus (13) und (14) das explizite Dispersionsgesetz

$$u = \frac{c\nu}{\sqrt{\nu^2 - \nu_0^2}}. \tag{22}$$

Das Dispersionsgesetz selbst ist also von der Ruhfrequenz abhängig, diese tritt darin ein bißchen wie eine Resonanzfrequenz auf. Die universelle Strahlung als deren „Signale" oder vielleicht Singularitäten die Korpuskeln auftreten sollen, ist also etwas ganz wesentlich Komplizierteres als etwa die Wellenstrahlung der Maxwellschen Theorie, und zwar nicht nur dadurch, daß sie überhaupt Dispersion zeigt, sondern besonders dadurch, daß das Dispersionsgesetz der Phasengeschwindigkeit für eine Wellengruppe noch davon abhängt, welche Art von Singularität die betreffende Gruppe von Wellen durch ihre Superposition erzeugt. Man wird dabei einerseits erinnert an das Verhalten von „Wellen mit endlicher Amplitude"; anderseits könnte man die Sache in Zusammenhang bringen mit dem Umstand, daß die de Broglieschen Phasenwellen einer geradlinig bewegten Korpuskel zwar ebene Wellen in dem Sinne sein können, daß die Flächen konstanter Phase Ebenen sind, aber sicherlich nicht in dem Sinne, daß der Schwingungszustand in allen Punkten einer solchen Ebene genau der nämliche ist.

§ 4. Berechnung von Mittelwerten und Schwankungen.

Hiefür ist die in § 2 dargestellte Methode besonders geeignet, wie schon aus den oben zitierten Arbeiten Darwins und Fowlers bekannt ist. Die e-Potenz (3) ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, das System von „Besetzungszahlen" oder, in unserer Sprechweise, Quantenzahlen $n_1, n_2 \ldots n_s \ldots$ anzutreffen; natürlich nur, sofern diese Zahlenkombination nach (5) überhaupt zugelassen ist. Um den Mittelwert irgendeiner

$$f(n_1, n_2 \ldots n_s \ldots)$$

zu finden, hat man diese Funktion mit der e-Potenz (3) zu multiplizieren und mit dem Produkt genau so zu verfahren, wie früher mit der e-Potenz allein zur Auffindung der Zustandssumme Z verfahren wurde. Das Ergebnis, durch Z dividiert, liefert das gesuchte $\bar{f}$. Besonders einfach gestaltet sich auf diese Weise die Mittelwertsberechnung für irgendein Potenzprodukt der n_s. Die Multiplikation von (3) mit n_s läßt sich nämlich auffassen als die Differenzialoperation

$$-kT\frac{\partial}{\partial \varepsilon_s}$$

oder mit Einführung der Variablen (6):

$$x_s \frac{\partial}{\partial x_s}.$$

Diese Äquivalenz bleibt aufrecht für beliebig häufige Iteration, sei es mit demselben, sei es mit verschiedenen s. Nun ist aber die vorstehende Operation mit der Integration (7) offenbar vertauschbar, d. h. man findet z. B.

$$\overline{n_s} = \frac{x_s}{Z}\frac{\partial Z}{\partial x_s} = \frac{\partial \lg Z}{\partial \lg x_s} = \frac{1}{k}\frac{\partial \Psi}{\partial \lg x_s}. \tag{23}$$

Und für ein beliebiges Potenzprodukt

$$\overline{n_s n_t n_u \ldots} = \left(\frac{\partial}{\partial \lg x_s}\right)\left(\frac{\partial}{\partial \lg x_t}\right)\left(\frac{\partial}{\partial \lg x_u}\right)\ldots\frac{\Psi}{k}. \tag{24}$$

Ψ ist natürlich die Funktion (12). Die Indizes $s, t, u \ldots$ können beliebig zusammenfallen — doch muß die Verständigung hierüber selbstverständlich vor Ausführung der Differentiationen erfolgen, da deren Ergebnis dadurch beeinflußt wird.

Die strenge Durchführung der in (24) vorgeschriebenen Differentiationen an der Funktion (12) würde sich nun freilich sehr verwickelt gestalten, und zwar aus zwei Gründen. Erstens liefert der letzte Logarithmus in (12), der in Wahrheit nur ein unbedeutendes Korrektionsglied ist, Beiträge von unübersichtlicher Gestalt; zweitens ist die Größe r selbst nach (9') eine Funktion der x_s, was beim Differentieren nach x_s zu berücksichtigen wäre. Aber auch dieser

Einfluß ist im allgemeinen höchst unbedeutend — die Abänderung eines einzelnen Pols $\left(z=\frac{1}{x_s}\right)$ ändert die Stelle des Sattelwertes im allgemeinen nur in ganz unmerklichem Maße.

Ich glaube, daß die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse vorläufig nicht genügendes Interesse bietet. Setzt man sich darüber hinweg, so liefert nur das erste Glied in (12) einen Beitrag zu den Mittelwerten, d. h. man hat

$$\overline{n_s n_t n_u \cdots} = -\left(\frac{\partial}{\partial \lg x_s}\right)\left(\frac{\partial}{\partial \lg x_t}\right)\left(\frac{\partial}{\partial \lg x_u}\right)\cdots\sum_{s=1}^{\infty} \lg(1-r x_s). \tag{25}$$

So ergibt sich z. B.

$$\overline{n_s} = \frac{r x_s}{1 - r x_s}$$

$$\overline{n_s^2} = \frac{r x_s (1 + r x_s)}{(1 - r x_s)^2} \qquad \overline{n_s n_t} = \frac{r^2 x_s x_t}{(1 - r x_s)(1 - r x_t)}$$

$$\overline{n_s^2} - (\overline{n_s})^2 = \frac{r x_s}{(1 - r x_s)^2} = \overline{n_s}(\overline{n_s} + 1)$$

$$\frac{\overline{n_s^2} - (\overline{n_s})^2}{(\overline{n_s})^2} = 1 + \frac{1}{\overline{n_s}}.$$

Der Ausdruck für $\overline{n_s}$ stimmt mit Gleichung (11) S. 263 bei Einstein, l. c. überein. — Der Ausdruck für das relative Schwankungsquadrat ist ein Spezialfall der l. c. S. 9 auf ganz andere Weise (durch eine Hilfsbetrachtung mit semipermeablen Wänden) gewonnenen Gleichung (34a). Die Spezialisierung besteht darin, daß es sich bei uns hier um die Schwankung der in einer einzigen „Zelle" enthaltenen Molekülzahl handelt, so daß an Stelle der reziproken Zellenzahl die Einheit auftritt.

Aber auch der allgemeine Ausdruck für die Schwankung der Gesamtzahl der in einem kleineren oder größeren „Zellaggregat" enthaltenen Moleküle ist in den obigen Formeln enthalten, sogar in noch etwas größerer Allgemeinheit als a. a. O., da die gedanklich zusammengefaßten Zellen durchaus nicht „benachbart" zu sein brauchen, sondern ganz bunt und willkürlich herausgegriffen sein können. Beziehe sich das Zeichen $\sum_s$ auf ein solches Zellaggregat, so ergibt sich leicht aus den obigen Formeln für $\overline{n_s^2}$ und $\overline{n_s n_t}$:

$$\overline{\left(\sum_s n_s\right)^2} - \left(\sum_s \overline{n_s}\right)^2 = \sum_s \overline{n_s}\left(\overline{n_s} + 1\right).$$

Mithin

$$\frac{\overline{\left(\sum_s n_s\right)^2} - \left(\sum_s \overline{n_s}\right)^2}{\left(\sum_s \overline{n_s}\right)^2} = \frac{\sum_s \left(\overline{n_s}\right)^2}{\left(\sum_s \overline{n_s}\right)^2} + \frac{1}{\sum_s \overline{n_s}}. \tag{26}$$

Sind die Zellen hinreichend „benachbart", so daß x_s und $\overline{n_s}$ innerhalb des Aggregates näherungsweise übereinstimmen, so ist der erste Quotient rechter Hand die reziproke Zellenzahl.

Wir benützen die Ergebnisse (25) noch dazu, um — hintendrein — die Größenordnung des in (12) vernachlässigten letzten lg abzuschätzen. Das für $\overline{n_s^2} - (\overline{n_s})^2$ gefundene Resultat zeigt, daß

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{2}\lg\left(2\pi r \sum_{s=1}^{\infty} \frac{x_s}{(1-r x_s)^2}\right) = \\ &= \frac{1}{2}\lg 2\pi + \frac{1}{2}\lg\left[\sum_{s=1}^{\infty} \overline{n_s}(\overline{n_s}+1)\right] \\ &= \frac{1}{2}\lg 2\pi + \frac{1}{2}\lg\left[n + \sum_{s=1}^{\infty} (\overline{n_s})^2\right] \\ &< \lg(n+1) + \frac{1}{2}\lg 2\pi. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Daher ist dieses Glied gegen das in (12) vorhergehende Glied $(n+1)\lg r$ jedenfalls so lange ganz zu vernachlässigen, als der Entartungsparameter r nicht nahezu gleich 1 geworden ist. Letzteres ist erst bei ziemlich starker Entartung der Fall. Dort müßte also eine genauere Abschätzung Platz greifen, die möglicherweise zeigen wird, daß unser Zusatzglied dort nicht mehr ganz belanglos ist. — Übrigens ist die vorstehende Abschätzung überhaupt nur eine Plausibilitätsbetrachtung — ein strenger Beweis dürfte die mit Vernachlässigung des abzuschätzenden Gliedes erhaltenen Resultate nicht verwenden.

§ 5. Über die Möglichkeit, Moleküle oder Lichtquanten durch Interferenz ebener Wellen darzustellen.

An den Überlegungen de Broglies, l. c., berührt im ersten Augenblick etwas unheimlich, daß die Phasenwelle der Korpuskel als eine ebene Welle betrachtet wird. Es ist ohne weiteres klar, daß man durch Superposition einer großen Zahl ebener Wellen mit gemeinsamer Wellennormale und nahe benachbarter Frequenz ein „Signal" erzeugen kann, welches fast ausschließlich auf eine dünne planparallele „Schnitte" des Gesamtraumes beschränkt ist. Dagegen ist man vielleicht einen Augenblick im Zweifel, ob und wie es möglich ist, das Signal auf einen in allen drei Richtungen kleinen Raumteil zu beschränken.

Man erreicht dies nun nach Debye[1]) und v. Laue[2]) dadurch, daß man in der einen ebenen Wellenfunktion, von welcher man ausging, nicht nur die Frequenz, sondern auch die Wellennormale über einen kleinen Bereich, einen kleinen Raumwinkel $d\omega$ variieren läßt und ein Kontinuum infinitisemaler Wellenfunktionen innerhalb dieses Frequenz- und Wellennormalenbereiches zusammenintegriert.

Allerdings ist nach den klassischen Wellengesetzen natürlich nicht zu erreichen, daß das so erzeugte „Modell eines Lichtquants" — das übrigens immerhin viele Wellenlängen in jeder Richtung mißt — auch dauernd beisammen bleibt. Vielmehr zerstreut es sich nach Durchlaufen eines Brennpunktes auf immer größere Räume.

Wenn man durch eine quantentheoretische Modifikation der klassischen Wellengesetze diese letzte Folgerung vermeiden könnte, so schiene ein Weg zur Befreiung von dem Lichtquantendilemma angebahnt.

§ 6. Zusammenfassung.

Die wahre Bedeutung der Einsteinschen Gastheorie ist die, daß das Gas als ein System mit linearen Eigenschwingungen aufzufassen sei, ähnlich wie ein Strahlungsvolumen oder ein fester Körper. Während aber beim Strahlungsvolumen unendlich viele Eigenschwingungen vorliegen ohne irgendeine Beschränkung der Quantenzahlen, beim festen Körper endlich viele, wieder ohne Quantenzahlenbeschränkung, hat das Gas zwar unendlich viele Eigenschwingungen, doch ist für einen bestimmten „materiell abgeschlossenen" Gaskörper die Summe der Quantenzahlen konstant, da sie — in der geläufigen Sprechweise — der Molekülzahl entspricht.

Das Frequenzenspektrum des Gaskörpers erhält man nach de Broglie durch Quantisierung der stehenden Phasenwellen, die in dem Volumen V möglich sind, ganz nach der bekannten Methode von Jeans und Debye. Daß sich dabei doch ein etwas anderes Frequenzspektrum ergibt (ν_s proportional $s^{2/3}$ statt $s^{1/3}$), kommt durch die Dispersion der Phasenwellen zustande.

Sobald in einem bestimmten Fall experimentelle Tatsachen dazu nötigen, auf eine Klasse von Gegenständen die Bosesche Statistik anzuwenden (was natürlich im Falle des Gases noch keineswegs feststeht), hat man nach meinem Dafürhalten daraus den Schluß zu ziehen, daß diese Klasse von Gegenständen nicht eigentliche Individuen, sondern energetische Erregungszustände sind. Die Bosesche Statistik erscheint dann nur als ein Durchgangsstadium und kann durch „natürliche" Statistik, angewendet auf eine andere Klasse von Gegenständen, ersetzt werden.

1) P. Debye, Ann. d. Phys. **30**, 755, 1909.

2) M. v. Laue, ebendort **44**, 1202, 1914 (§ 2 der schon oben zitierten Arbeit).

(Eingegangen 15. Dezember 1925.)

Zur Frage der Stabilität von Gasentladungen.

Von W. Dällenbach.

Zusammenfassung.

Für einen Stromkreis bestehend aus Gleichspannungsquelle, Vorschaltdrosselspule, Vorschaltwiderstand und Gasstrecke, alle in Reihe geschaltet, hat Kaufmann[1]) zwei Bedingungen angegeben, die erfüllt sein müssen, damit in dem Leiterkreise Stabilität bestehen kann. Bei der Herleitung dieser Bedingungen werden der Einfluß der Vorschaltdrosselspule und die Induktivität des Verschiebungsstromes durch die Gasstrecke vernachlässigt. Eine einfache Rechnung, welche diese Vernachlässigungen vermeidet, ergibt folgendes:

1. Vier Ungleichungen stellen das System der notwendigen und hinreichenden Bedingungen dafür dar, daß in dem die Gasstrecke enthaltenden Leiterkreis Stabilität gegenüber kleinen Schwingungen besteht.

2. Unter diesen vier Ungleichungen ist die eine von den Kaufmannschen Bedingungen als solche, die andere als Sonderfall enthalten.

3. Bei fallender Charakteristik der Gasentladung wird durch Vergrößern des Vorschaltwiderstandes oder der Vorschaltdrosselspule über eine gewisse Grenze hinaus die Stabilität zerstört. Insbesondere ist eine Gasentladung mit fallender Charakteristik in Serie mit unendlich großem Vorschaltwiderstand, wie er durch eine im Sättigungsgebiet betriebene Elektronenröhre verwirklicht werden kann, immer labil.

4. Für die eingangs erwähnte einfachste Schaltung und für eine zweite damit äquivalente Schaltung läßt sich zeigen, daß für Neigungen der fallenden Charakteristik größer als ein bestimmter von den Induktivitäten des Entlade- und des Verschiebungsstromes durch die Gasstrecke und der Kapazität der Gasstrecke allein abhängiger Grenzwert stabile Meßpunkte unmöglich sind, gleichgültig wie die Daten im äußeren Kreis gewählt werden. Es ist das eine Erklärung dafür, weswegen es sowohl bei der Glimmentladung, wie beim Lichtbogen auf keine

1) W. Kaufmann, Elektrodynamische Eigentümlichkeiten leitender Gase. Ann. d. Phys. **2**, 173, 1900.



Weise gelingen will, eine Stromstärke unterhalb eines gewissen Minimalwertes stabil aufrecht zu erhalten. Eine numerische Abschätzung zeigt, daß bei der Glimmentladung diese Grenzneigung bei Stromwerten sehr nahe unterhalb dem Spannungsminimum (normaler Kathodenfall) liegen muß.

Es ist eine verbreitete Ansicht, um auf der fallenden Charakteristik einer Gasentladung stabile Meßpunkte zu erhalten, genüge es, den Vorschaltwiderstand der Gasstrecke größer zu wählen, als die Neigung der Charakteristik. Danach sollte man erwarten, daß mit einer im Gebiete des Sättigungsstromes betriebenen Elektronenröhre es möglich wäre, eine fallende Charakteristik bis zu beliebig großen Neigungen messend zu verfolgen. Versuche zeigen aber, daß das nicht zutrifft, daß ganz im Gegenteil mit der angegebenen Schaltung stabile Meßpunkte auf fallender Charakteristik überhaupt nicht möglich sind. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich eine genauere theoretische Behandlung der Stabilitätsbedingungen in Aussicht gestellt, die nun Gegenstand der vorliegenden Mitteilung ist.

In der Schaltung der Fig. 1 besteht zwischen der Anodenplatte A und der Kathodenplatte K eine Gasentladung, die angedeutet sei durch das Bündel der ausgezogenen Pfeile. i_e sei

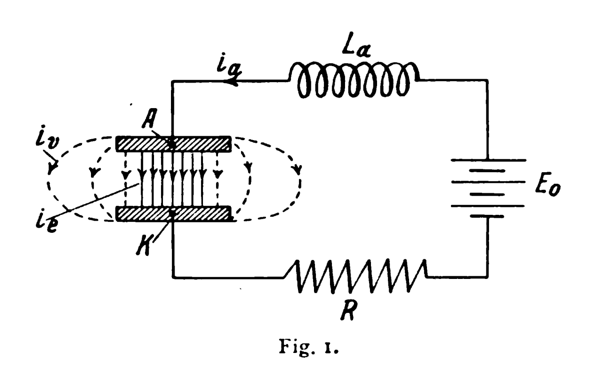


Fig. 1.

ihre Stromstärke. Bedeutet i_a den Strom im äußeren Kreise und i_v den gesamten Verschiebungsstrom des von A nach K gehenden und sich zeitlich ändernden elektrischen Flusses, so gilt

$$i_a = i_e + i_v. \tag{1}$$

Es ist also

$$i_v = \frac{dq}{dt}, \tag{2}$$

wo q die auf der Anodenplatte befindliche positive Ladung bedeutet. Mit diesen Gleichungen (1) und (2) ist bereits eine wesentliche — von den wirklichen Verhältnissen sich entfernende — vereinfachende Annahme getroffen. Es wird nämlich vorausgesetzt, daß zeitlich sich ändernde elektrische Ladungen allein auf den Elektrodenplatten vorkommen. In Wirklichkeit treten sowohl bei der schwingenden Glimmentladung, wie beim schwingenden Lichtbogen zeitlich veränderliche Raumladungen auf, so daß im Falle von Schwingungen sowohl i_e, wie i_v über die Gasstrecke von Querschnitt zu Querschnitt sich ändern. Man hätte es also bei der Frage der Stabilität von Gasentladungen eigentlich mit einem schwingungsfähigen System von unendlich vielen Freiheitsgraden zu tun. Durch die getroffene Vereinfachung reduziert sich das Problem auf eine endliche Anzahl von Freiheitsgraden. Nur stimmt natürlich der für die Kapazität der Gasstrecke maßgebende Plattenabstand nicht mit dem wirklichen Elektrodenabstand überein, sondern muß z. B. bei der Glimmentladung ein wenig kleiner gewählt werden als die Breite der Ionisationszone, über die zur Hauptsache das Spannungsgefälle (Kathodenfall) auftritt.

Für einen von Plattenmitte zu Plattenmitte durch die Gasstrecke geradlinig laufenden und über den äußeren Leiterkreis sich schließenden Integrationsweg ist das Linienintegral der elektrischen Feldstärke e

$$-E_0 + Ri_a + \Delta = -L_a\frac{di_a}{dt} - L_e\frac{di_e}{dt} - L_v\frac{di_v}{dt}. \tag{3}$$

Hierin bedeuten E_0 die zeitlich konstante elektromotorische Kraft, R den Ohmschen Widerstand im Kreis, $\Delta = \int_A^K e\,dl$ den Beitrag zum Integral über die Gasstrecke A—K, L_a die Selbstinduktion im äußeren Kreis und die zwei letzten Terme der rechten Seite die Induktionsspannung des Entlade- bzw. des Verschiebungsstromes auf den ganzen geschlossenen Integrationsweg bezogen. Ein gewisser Anteil dieser Induktionsspannnng wird auf die Gasstrecke A—K des Integrationsweges entfallen, so daß in

$$\Delta = \frac{q}{C} - \lambda_e\frac{di_e}{dt} - \lambda_v\frac{di_v}{dt} \tag{4}$$

die Koeffizienten $\lambda_e < L_e$ und $\lambda_v < L_v$ sein müssen. Für den Fall, daß die induzierende Wirkung von i_e und i_v auf den äußeren Kreis zu vernachlässigen ist, würden $\lambda_e = L_e$ und $\lambda_v = L_v$ werden. C ist die Kapazität der Gasstrecke. Da wir, ausgehend vom stationären Gleichgewichte, nach der Stabilität gegenüber kleinen Schwingungen fragen, genügt es, die fallende Charakteristik der Entladung, durch

1) W. Dällenbach, Zur Phänomenologie des Funkenpotentials und der Glimmentladung. Physik. Zeitschr. 26, 483, 1925.

die Tangente im betrachteten Zustandspunkte zu ersetzen

$$\Delta_0 - \Delta = \alpha i_e. \qquad (5)$$

Mit dieser Gleichung wird eine weitere vereinfachende Annahme eingeführt. Die Spannung Δ herrscht nämlich exakt nur längs der Strecke $A-K$ in der Achse der Entladung. Über Plattenabstände außerhalb der Achse ist die Spannung verschieden von Δ wegen des in der Gasstrecke auftretenden Skineffektes. Von diesem Skineffekt sehen wir ab, indem wir annehmen i_e und Δ seien zusammengehörige Werte der statischen Entladecharakteristik.

Die Gleichungen (1) bis (5) erlauben bei gegebenen Anfangsbedingungen die Bestimmung der fünf Unbekannten i_a, i_e, i_v, q und Δ. Versteht man unter diesen Größen ihre Abweichungen von den Werten bei Gleichgewicht, so sind in der Gleichung (3) E_0 und in Gleichung (5) Δ_0 zu streichen. Wird vermöge (1) i_v in (2), (3) und (4) eliminiert und aus (5) Δ in (3) und (4) eingesetzt, so resultieren aus (1) bis (5) für i_a, i_e und q die drei Gleichungen

$$\frac{dq}{dt} - i_a + i_e = 0, \qquad (6)$$

$$\Big[\lambda_e(L_a+L_v) - \lambda_v(L_a+L_e)\Big]\frac{di_a}{dt} + (L_e - L_v)\frac{q}{C}$$
$$+ R(\lambda_e - \lambda_v)\, i_a + \alpha\Big[L_e - L_v - (\lambda_e - \lambda_v)\Big] i_e = 0, \qquad (7)$$

$$-\Big[\lambda_e(L_a+L_v) - \lambda_v(L_a+L_e)\Big]\frac{di_e}{dt} + (L_a+L_v)\frac{q}{C}$$
$$+ R\lambda_v i_a + \alpha\Big[L_a + L_v - \lambda_v\Big] i_e = 0. \qquad (8)$$

Macht man für die Variablen den Ansatz e^{rt}, so berechnet sich r aus der charakteristischen Gleichung

$$\begin{vmatrix} r & -1 & 1 \\ \dfrac{L_e - L_v}{CN} & r + \dfrac{R(\lambda_e - \lambda_v)}{N} & \alpha\dfrac{L_e - L_v - (\lambda_e - \lambda_v)}{N} \\ -\dfrac{L_a + L_v}{CN} & -\dfrac{R\lambda_v}{N} & r - \alpha\dfrac{L_a + L_v - \lambda_v}{N} \end{vmatrix} = 0.$$

Hierin ist für $\lambda_e(L_a + L_v) - \lambda_v(L_a + L_e)$ abkürzend N gesetzt. Also eine Gleichung dritten Grades

$$r^3 + \frac{1}{N}\Big[R(\lambda_e - \lambda_v) - \alpha(L_a + L_v - \lambda_v)\Big] r^2$$
$$+ \frac{1}{NC}\Big[L_a + L_e - R\alpha C\Big] r + \frac{R-\alpha}{NC} = 0.$$

Stabilität gegenüber kleinen Schwingungen besteht nun immer dann und nur dann, wenn alle Wurzeln dieser kubischen Gleichung negative Realteile haben. Die vier Bedingungen dafür sind aus andern Problemen, z. B. aus der Theorie der Fliehkraftregler[1]) *bekannt. Für die Gleichung*

$$r^3 + ar^2 + br + c = 0$$

lauten sie

$$a > 0; \quad b > 0; \quad c > 0; \quad ab > c.$$

Da λ_e und L_e, bzw. λ_v und L_v nur wenig voneinander abweichen und die Induktionskoeffizienten λ_v und L_v des diffuseren Verschiebungsstromes kleiner sind als die Induktionskoeffizienten λ_e und L_e des räumlich zusammengedrängteren Entladestromes, so ist die Annahme berechtigt, es sei $N > 0$, wie man bequem erkennt, wenn man N in die Form bringt

$$N = (\lambda_e - \lambda_v)L_a + \lambda_e(L_v - \lambda_v) - \lambda_v(L_e - \lambda_e).$$

1) Vgl. Föppl, Technische Mechanik, Bd. 6, S. 305, 1918.

Die vier Ungleichungen für Stabilität lauten dann in unserem Fall

$$R(\lambda_e - \lambda_v) > \alpha(L_a + L_v - \lambda_v), \qquad (9)$$
$$L_a + L_e > R\alpha C, \qquad (10)$$
$$R > \alpha, \qquad (11)$$
$$\big[R(\lambda_e - \lambda_v) - \alpha(L_a + L_v - \lambda_v)\big](L_a + L_e - R\alpha C)$$
$$> N(R - \alpha). \qquad (12)$$

Falls die Ungleichung (11) erfüllt ist, gilt für $N > 0$ auch $c = N(R - \alpha) > 0$ und das Produkt ab muß daher als Folge von (12) positiv sein. Eine der Ungleichungen entweder (9) oder (10) ist daher überflüssig. Sofern nur $N > 0$ ist, bleiben noch drei Ungleichungen, die das System der notwendigen und hinreichenden Bedingungen für Stabilität gegenüber kleinen Schwingungen darstellen. (11) ist die in der Literatur oft diskutierte Kaufmannsche Bedingung. Die Ungleichungen (10) und (12) degenerieren beide für $L_a = L_v = \lambda_v = 0$ und $L_e = \lambda_e$ zu der zweiten Ungleichung

$$\frac{1}{RC} - \frac{\alpha}{L_e} > 0,$$

die Kaufmann seinerzeit auch angegeben hat. Die Ungleichung (9) endlich ist für diesen speziellen Fall von selbst erfüllt.

Betrachtet man den Widerstand R und die Selbstinduktion L_a im äußeren Kreise als die unabhängig Veränderlichen x und y und fragt

nach Wertepaaren (x, y), für welche diese Ungleichungen (9) bis (12) erfüllt sind, so ist es zweckmäßig, in einem (x, y)-Koordinatensystem (Fig. 2), die ihnen entsprechenden Kurven

$$(\lambda_e - \lambda_v)\, x = \alpha y + \alpha (L_v - \lambda_v), \quad (13)$$

$$y + L_e = \alpha C x, \quad (14)$$

$$x = \alpha, \quad (15)$$

$$[(\lambda_e - \lambda_v)\, x - \alpha (y + L_v - \lambda_v)]\, (y + L_e - \alpha C x) = [\lambda_e (y + L_v) - \lambda_v (y + L_e)]\, (x - \alpha) \quad (16)$$

einzutragen. Gleichung (16) lautet geordnet:

$$\left.\begin{aligned} & C(\lambda_e - \lambda_v)\, x^2 - \alpha C xy + y^2 - \\ & - \left[\alpha C (L_v - \lambda_v) + \frac{\lambda_e}{\alpha}(L_e - L_v)\right] x \\ & + (L_e - \lambda_e + L_v)\, y + L_v (L_e - \lambda_e) = 0, \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

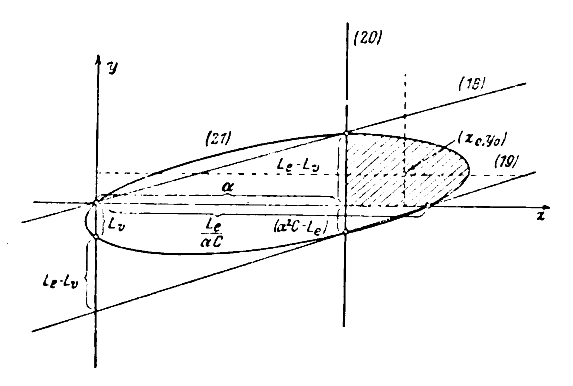


Fig. 2.

Zur bequemeren Diskussion nehmen wir an, es seien $L_v = \lambda_v$ und $L_e = \lambda_e$, d. h. es seien die induzierenden Wirkungen von Entladestrom i_e und Verschiebungsstrom i_v auf den äußeren Leiterkreis zu vernachlässigen, es bestehe keine in Betracht fallende magnetische Kopplung von i_a mit i_e bzw. i_v. Es ist dann mit Sicherheit

$$N = (L_e - L_v)\, L_a > 0$$

und die Gleichungen (13), (14), (15) und (17) vereinfachen sich zu:

$$(L_e - L_v)\, x - \alpha y = 0, \quad (18)$$

$$\alpha C x - y - L_e = 0, \quad (19)$$

$$x - \alpha = 0, \quad (20)$$

$$\left.\begin{aligned} & C(L_e - L_v)\, x^2 - \alpha C xy + y^2 - \\ & - \frac{L_e}{\alpha}(L_e - L_v)\, x + L_v y = 0. \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Für den Kegelschnitt (21) gelten die folgenden Aussagen: Er geht durch den Nullpunkt und schneidet die y-Achse im Punkte

$$(x = 0;\ y = -L_v).$$

Die Schnittpunkte

$(x = \alpha;\ y = L_e - L_v)$ und $(x = \alpha;\ y = \alpha^2 C - L_e)$

der Geraden (20) mit den Geraden (18) und (19) sind auch Punkte des Kegelschnittes (21). Endlich haben der Kegelschnitt und die Gerade (19) mit der x-Achse den gemeinsamen Schnittpunkt

$$\left(x = \frac{L_e}{\alpha C};\ y = 0\right).$$

Damit sind fünf Punkte des Kegelschnittes angegeben, durch die er wie in Fig. 2 konstruierbar ist.

Die allgemeine Gleichung zweiten Grades

$$a x^2 + 2bxy + cy^2 + 2dx + 2ey + f = 0$$

stellt für $a > 0$ und

$$b^2 - ac < \text{bzw.} > 0 \quad (22)$$

eine Ellipse bzw. Hyperbel dar, die reell ausfällt, solange

$$\gamma = ae^2 + cd^2 - 2bde + (b^2 - ac)\, f > 0 \quad (23)$$

ist. Im Fall von Gleichung (21) ist

$$b^2 - ac = \tfrac{1}{4}\alpha^2 C^2 - C(L_e - L_v) \quad (24)$$

und

$$\gamma = \tfrac{1}{4}(L_e - L_v)^2 \left[\left(\frac{L_e}{\alpha}\right)^2 - L_v C\right]. \quad (25)$$

Für kleine Werte von α, d. h. für schwache Neigung der fallenden Charakteristik ist also der Kegelschnitt (21) eine reelle Ellipse. Zurückgreifend auf die Ungleichungen (9) bis (12) erkennt man, daß die ihnen genügenden Wertepaare (x, y), also die zu stabilen Meßpunkten gehörenden Daten $x = R$ und $y = L_a$ des äußeren Kreises in der Fig. 2 dargestellt werden durch die Punkte des schraffierten Flächenstückes im Innern der Ellipse.

Wie ändert sich dieses Stabilitätsgebiet, wenn die Neigung α von negativen Werten (also steigender Charakteristik) über Null nach positiven Werten anwächst? Für negative Werte von α, wie für $\alpha = 0$ liegt der ganze positive Quadrant im stabilen Gebiete, d. h. es besteht Stabilität, welches auch die Daten R und L_a im äußeren Kreise sind. Für kleine positive Werte von α, d. h. für schwach fallende Charakteristik ergeben sich Verhältnisse wie in Fig. 3, die mit zunehmender Steilheit α der fallenden Charakteristik übergeht in Fig. 2, um sich schließlich für

$$\alpha^2 = \alpha_x^2 = \frac{2L_e - L_v}{C} \quad (26)$$

dem Zustande Fig. 4 zu nähern, in welcher das stabile Gebiet bis auf Null zusammengeschrumpft ist. Für Werte $\alpha > \alpha_x$ bleibt es dauernd Null, denn von dieser Grenzneigung an ~~sind~~ es nun



eine der bis dahin noch nicht ausgenützten Ungleichungen (9) oder (10) bzw. (18) oder (19), welche die Stabilität ausschließen. An Stelle

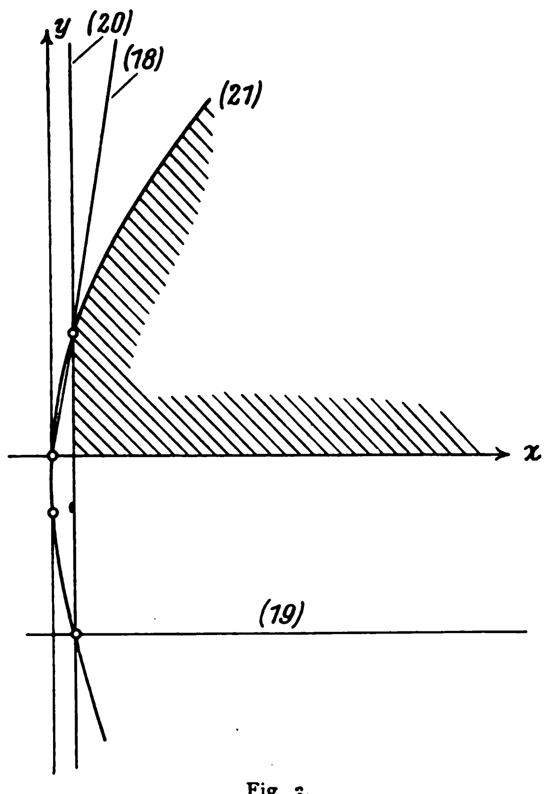


Fig. 3.

von (18) und (19) könnte daher auch die eine Ungleichung $\alpha < \alpha_x$ treten.

Oberhalb einer von der Kapazität der Gasstrecke und den Induktivitäten des

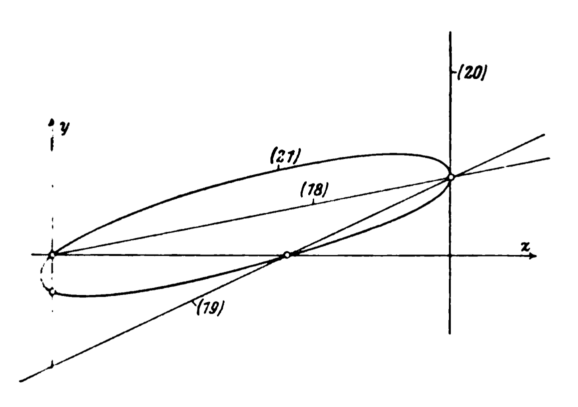


Fig. 4.

Verschiebungs- und des Entladestromes abhängigen Grenzneigung sind auf fallender Charakteristik stabile Meßpunkte nicht mehr möglich, unabhängig davon, in welcher Weise auch immer der Vorschaltwiderstand und die Vorschaltdrosselspule der Gasstrecke gewählt werden. Es steht das in Einklang mit der Tatsache, daß unterhalb einer gewissen Minimalstromstärke es mit keinen Mitteln gelingen will, einen Lichtbogen, z. B. einen Quecksilberlichtbogen aufrecht zu erhalten. Daß der Abreißvorgang mit dem Einsetzen von Schwingungen verbunden ist, erhellt daraus, daß eine parallel zu einem in der Nähe der Minimalstromstärke betriebenen Lichtbogen geschaltete Funkenstrecke mehrmals durch ihr Ansprechen Überspannungen anzeigen kann, bevor der Bogen, begleitet von einer weiteren Überspannung abreißt. Auch bei der Glimmentladung treten, wie ich früher mitgeteilt[1]) habe, bei einer Stromdichte nur wenig unterhalb des normalen Kathodenfalles Schwingungen auf, die wir in keiner Weise vermeiden konnten und die ein stabiles Verfolgen der fallenden Charakteristik zu kleineren Stromwerten verunmöglichten.

Die Ellipsenkonstruktion der Fig. 2 bis 4 ist nur so lange zutreffend, als die Ungleichungen (22) und (23) erfüllt bleiben. Berücksichtigt man die Gleichungen (24) und (25), so ergeben sich daraus für α die weiteren Ungleichungen

$$\alpha^2 > \alpha_1^2 = \frac{4(L_e - L_v)}{C} \tag{27}$$

und

$$\alpha^2 < \alpha_2^2 = \frac{L_e^2}{L_v C}\cdot \tag{28}$$

Da andererseits

$$\begin{aligned}\alpha_x^2 &= \frac{2L_e - L_v}{C}\\ &= \alpha_1^2 - \frac{2L_e - 3L_v}{C}\\ &= \alpha_2^2 - \frac{1}{L_v C}(L_e - L_v)^2\end{aligned}$$

ist, so folgt, daß für Werte $\alpha < \alpha_x$ die Ungleichung (28) und solange $L_v < \frac{2}{3} L_e$ auch die Ungleichung (27) in dem Sinne erfüllt sind, als der Kegelschnitt (21) im ganzen stabilen Gebiet $0 < \alpha < \alpha_x$ eine reelle Ellipse ist. Für $L_v > \frac{2}{3} L_e$ geht für größere Werte von α die Ellipse in eine reelle Hyperbel über, deren Diskussion in analoger Weise möglich ist.

Der Fig. 2 läßt sich noch folgendes entnehmen. Variiert man bei festgehaltener Vorschaltdrosselspule $L_a = y_0$ die elektromotorische Kraft E_0 und den Vorschaltwiderstand $R = x$

1) a. a. O.

derart, daß beginnend mit $R = 0$ über $R = \alpha$ bis $R = \infty$ im Strom-Spannungsdiagramm der Entladung (Fig. 5) die Widerstandsgerade die fallende Charakteristik stets im selben Zustandspunkte P schneidet, so besteht zunächst von $R = 0$ bis $R = \alpha$ Labilität, von $R = \alpha$ innerhalb eines endlichen Winkelraumes, d. h. bis zu dem größeren der Werte $x = R$, die sich aus Gleichung (21) für $y = x_0$ ergeben, Stabilität und für noch größere Werte von R wird die Entladung wieder labil. Insbesondere für einen Vorschaltwiderstand $R = \infty$, wie er sich durch eine im Sättigungsgebiet betriebene Elektronenröhre verwirklichen läßt, ist die Entladung auf fallender Charakteristik immer labil. Das haben wir im Fall der Glimmentladung beobachten können. Legt man aber bei dieser Schaltung

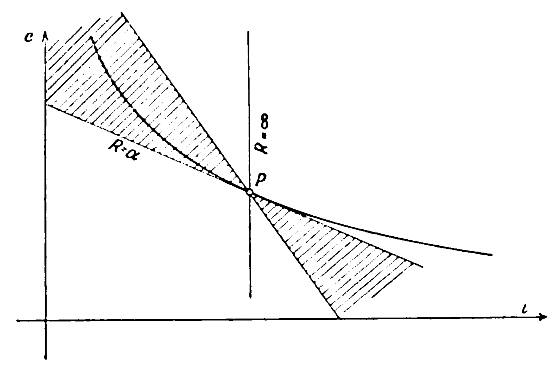


Fig. 5.

parallel zur Gasstrecke einen Dämpfungszweig, bestehend aus einer Drosselspule L_a und einem Widerstand R, so ist die Stabilisierung möglich. Da über die Elektronenröhre keine Wechselströme fließen können, gehen beim Einsetzen von Schwingungen die zeitlich veränderlichen Stromkomponenten über den parallelen Dämpfungszweig. Es folgt so, daß diese letztere Schaltung bezüglich Stabilität völlig identisch ist mit der in dieser Mitteilung rechnerisch behandelten.

Läßt man bei festgehaltenem $R = x_0$ und festgehaltener elektromotorischer Kraft E_0 die Vorschaltdrosselspule $L_a = y$ von Null anwachsen, so entnimmt man wieder der Fig. 2, daß für Werte oberhalb eines gewissen aus Gleichung (21) sich ergebenden Grenzwertes Stabilität nicht mehr bestehen kann. Die Annahme, die Kaufmann einführt, die Vorschaltdrosselspule sei ohne Einfluß auf die Stabilitätsbedingungen, trifft also nicht zu. Seine Rechnung beschränkt sich — abgesehen von der weiteren Vernachlässigung des Verschiebungsstromes — in Wirklichkeit auf den Spezialfall $L_a = 0$.

Für die Glimmentladung soll die Größenordnung der Grenzneigung α_x abgeschätzt werden, bis zu der stabile Meßpunkte möglich sind. Zwei zueinander parallele kreisförmige Platten vom Radius a stehen sich in einem Abstande d gegenüber, der ungefähr mit der räumlichen Ausdehnung des Kathodengefälles (Dunkelraum) übereinstimme. Zwischen diesen Platten gehe eine Glimmentladung mit gleichmäßiger Stromdichte über. Die Kapazität ist dann angenähert

$$C = \frac{10^{-11}}{9} \cdot \frac{a^2}{4d} \text{ Farad};$$

a und d verstehen sich in Zentimetern. Berücksichtigt man nur das Magnetfeld, das die Glimmentladung innerhalb des durch die zwei Plattenebenen definierten scheibenförmigen Raumstückes erzeugt, so hat die Selbstinduktion der Strömung angenähert den Wert

$$L_e = 2 \cdot 10^{-9} d \left[\frac{1}{4} + \lg\left(\frac{a_\infty}{a}\right)\right] \text{ Henry.}$$

a_∞ ist dabei ein Radius, welcher der räumlichen Ausdehnung des äußeren Stromkreises (Rückleiter) Rechnung trägt. Berücksichtigt man nur den mit der Entladung räumlich zusammenfallenden Hauptanteil des Verschiebungsstromes, so folgt $L_v = L_e$ und damit

$$\alpha_x = \sqrt{\frac{L_e}{C}} = 60\sqrt{2}\left(\frac{d}{a}\right)\sqrt{\frac{1}{4} + \lg\left(\frac{a_\infty}{a}\right)}.$$

Im Zusammenhang mit Aufnahmen von Glimmentladungscharakteristiken interessiert mehr als α_x die Größe $\bar{\alpha}_x = \frac{de}{dj}$, der Differentialquotient der Entladespannung e nach der Stromdichte j. Es ist

$$\bar{\alpha}_x = \pi a^2 \alpha_x = 60\pi\sqrt{2} \cdot da\sqrt{\frac{1}{4} + \lg\left(\frac{a_\infty}{a}\right)}.$$

Für $d = 1$ cm, $a = 5$ cm und $a_\infty = 100$ cm, folgt daraus

$$\bar{\alpha}_x = 2400 \text{ Volt. Amp.}^{-1} \text{ cm}^2.$$

Zu einer Stromdichteabnahme von $\delta j = 10^{-4}$ Amp./cm² ergibt sich daraus eine Spannungszunahme von $\delta e = 0{,}24$ Volt. Meßpunkte auf der fallenden Glimmstromcharakteristik werden also bereits für Spannungen, die nur ganz wenig höher als das Minimum (normaler Kathodenfall) liegen, instabil. Das steht im Einklang mit der Tatsache, daß über den fallenden Ast der Entladungscharakteristik keine zuverlässig stabilen Beobachtungen bekannt sind. Im Gegensatz dazu sind für den Lichtbogen, wo auf fallender Charakteristik zu bedeutend größeren Strömen bedeutend kleinere Spannungen gehören, stabile Meßpunkte bequem erreichbar. Die Induktivität L_e und damit die Grenzneigung

α_x müssen sich vergrößern lassen durch Verwenden von Elektrodenplatten aus Eisen, wie ich sie bei früher[1]) erwähnten Versuchen benutzt habe.

In der Literatur werden von H. Geffcken[2]) Versuche über die Stabilität der Glimmentladung beschrieben. Er findet bei abnehmendem Strome auf dem fallenden Aste der Charakteristik stabile Meßpunkte bis zu einer Spannung, die einige Volt höher liegt als der normale Kathodenfall. Im „Springpunkte" schlägt dann diese kontinuierliche Entladung plötzlich um, und es treten Intermittenzen auf. Nach der hier gegebenen Abschätzung der Grenzneigung α_x könnte man vermuten, daß die Schwingungen schon früher einsetzen und im „Springpunkte" übergehen aus sogenannten Schwingungen erster Art (ohne Intermittenzen) in solche zweiter Art (mit Intermittenzen). Läßt Geffcken umgekehrt die Stromstärke von kleinen Werten zunehmen, so stellen sich von Anfang an Schwingungen ein, die dann bei einer bestimmten Stromdichte im „Reißpunkte" abreißen, so daß die Entladung kontinuierlich wird. Für die Berechnung des „Springpunktes", wenn er wirklich als die Stabilitätsgrenze gegenüber kleinen Schwingungen angesehen werden darf, sollte der in der vorliegenden Mitteilung gegebene Weg anwendbar sein. Dagegen handelt es sich beim „Reißpunkte" vermutlich um eine Erscheinung, die mit den dargelegten Stabilitätsbetrachtungen nichts zu tun hat. Die Frage der Stabilität einer kontinuierlichen Gasentladung gegenüber kleinen Schwingungen ist grundsätzlich verschieden von der Frage des Abreißens von endlichen Schwingungen und dem Übergang in die kontinuierliche Entladungsform. Der Umstand allein, daß „Springpunkt" und „Reißpunkt" endlich voneinander verschieden gefunden werden, läßt noch nicht auf Hysterese der Ionenvorgänge schließen.

In einer Arbeit von Herweg[3]) werden ebenfalls Messungen auf der fallenden Glimmstromcharakteristik bis einige Volt höher als das Minimum (normaler Kathodenfall) beschrieben. Die Schaltung ist folgende: die Gasstrecke, ferner eine durch Milliamperemeter und Telephon dargestellte Induktivität und eine besondere Kapazität, alle drei in Serie, bilden einen geschlossenen Schwingungskreis, der über einen hohen Widerstand von außen gespeist wird. Die Gasstrecke stellt vermöge ihrer Eigenkapazität und ihrer Eigeninduktivität selber einen Schwingungskreis dar. Es handelt sich also um eine Ineinanderschachtelung von zwei Schwingungskreisen, die über einen Dämpfungskreis gespeist werden, jedenfalls um ein System mit mehr Freiheitsgraden, als daß die Kaufmannschen Stabilitätsbedingungen oder deren hier gegebene Erweiterung ohne besondere Begründung anwendbar wären.

(Eingegangen 19. Januar 1926.)

1) a. a. O.
2) H. Geffcken, Zündspannung und Stabilität der intermittierenden Glimmentladung. Physik. Zeitschr. 26, 241, 1925.
3) J. Herweg, Physik. Zeitschr. 13, 633, 1912.

Das Korrespondenzprinzip und die Dublettspektren.

Von J. Kudar.

Wie Millikan und Bowen, sowie Landé[1]) gezeigt haben, befolgen die Alkalidubletts relativistische Intervallformeln. Die Breite eines relativistischen Röntgendubletts ist (abgesehen von höheren Relativitätskorrektionen):

$$\Delta \nu_i = \frac{R\,\alpha^2 Z_i^4}{n_i^3\, k\,(k-1)}, \qquad (1)$$

worin R die Rydbergfrequenz, α die Feinstrukturkonstante, Z_i die effektive Kernladungszahl, n_i die effektive Hauptquantenzahl bedeutet; k und $k-1$ sind die azimutalen Quantenzahlen der beiden relativistischen Ellipsenbahnen. Nach Landé[2]) ergibt sich die Intervallformel der optischen Dubletts, wenn wir (1) mit dem Verhältnis der Verweilzeiten auf der inneren und äußeren Bahnschleife:

$$\frac{t_i}{t_a} = \frac{n_i^3 Z_a^2}{n_a^3 Z_i^2}$$

multiplizieren:

$$\Delta \nu = \Delta \nu_i \cdot \frac{t_i}{t_a} = \frac{R\,\alpha^2 Z_a^2 Z_i^2}{n_a^3\, k\,(k-1)}. \qquad (2)$$

Für Bogenspektren ist $Z_a = 1$.

Diese Intervallformel wurde durch Landé für die optischen Dubletts und Tripletts von Li bis Ra^+ quantitativ bestätigt.

Es wurde der Einwand, der von seiten des Korrespondenzprinzips gegen die relativistische Deutung der optischen und Röntgenspektren erhoben sein kann, vielfach diskutiert. Es ergibt sich nämlich eine unrichtige Auswahlregel für die optischen und Röntgenterme, wenn wir den relativistischen Intervallformeln (1) und (2) die gewöhnliche, von der Theorie der mehrfach periodischen Systeme herrührende modellmäßige Bedeutung zueignen. Nach der gewöhnlichen

1) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 25, 46, 1924.
2) l. c. S. 55.



Modellvorstellung gestattet das Korrespondenzprinzip die Quantenübergänge mit

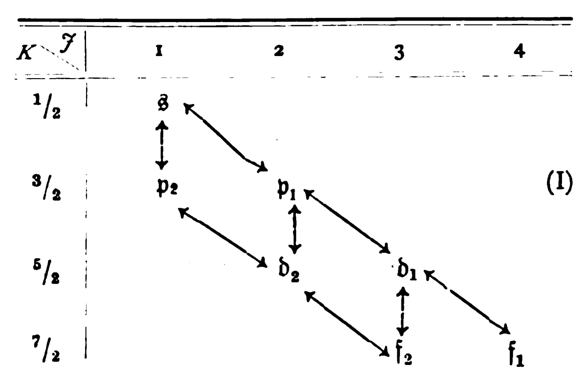
$$k \begin{array}{l} \nearrow k+1 \\ \searrow k-1 \end{array},$$

worin k die in (1) und (2) eingehenden Azimutalquanten bezeichnet. So wären die Übergänge

$$\mathfrak{p}_2 \longleftrightarrow \mathfrak{p}_1,\ \mathfrak{d}_2 \longleftrightarrow \mathfrak{d}_1 \text{ usw.}$$

erlaubt, eine Folgerung, der die Erfahrung widerspricht.

Im Gegenteil liefert die Neigungstheorie die empirisch richtige Auswahlregel:



Hier bedeutet K die (neigungstheoretische) azimutale Quantenzahl der s-, p-, d- usw. Serien und J (innere Quantenzahl) den Gesamtimpuls des Atoms $\left(\text{gemessen in } \frac{h}{2\pi}\right)$. Es gilt nach diesem Schema die folgende Regel für die Übergänge:

$$K \begin{array}{l} \nearrow K+1 \\ \searrow K-1 \end{array} \qquad J \begin{array}{l} \nearrow J+1 \\ \rightarrow J \\ \searrow J-1 \end{array}. \tag{A}$$

Die innere Quantenzahl (J) der Neigungstheorie ist gleich der azimutalen Quantenzahl (k) der relativistischen Theorie.

Die relativistische und die Neigungstheorie führen zu zwei verschiedene Formalismen, die verschiedene quasimechanische Bedeutung haben[1]). Das Korrespondenzprinzip spricht für das quasimechanische Modell der Neigungstheorie, demnach zwei verschiedene Neigungen des Rumpfimpulses (= Impulsmoment der K-Schale) zum Impulsmoment des Leuchtelektrons den beide Termen eines Dubletts entsprechen. In dem mechanischen Modell der relativistischen Theorie besitzt der Rumpf der Dublettatome kein resultierendes Impuls- und magnetisches Moment[2]). So erhält man die Breite des Dubletts aus der relativistischen Energiedifferenz zwischen einer n_k- und einer n_{k-1}-Bahn.

1) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **32**, 841, 1925.

2) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **31**, 373 u. 765, 1925.

Da die Neigungstheorie den beiden Termen des Dubletts dieselbe azimutale Quantenzahl zuschreibt, folgt die Dublettstruktur aus der den verschiedenen Neigungen entsprechenden magnetischen Energiedifferenz. Roschdestwenski und Heisenberg[1]) haben vorgeschlagen, die Multiplettstruktur auf magnetische Wirkungen zwischen Leuchtelektron und Atomrest zurückzuführen. Die Rechnung, nachdem der Energiezuwachs im magnetischen Feld

$$\Delta E = -(\mathfrak{M}\mathfrak{H})$$

beträgt ($\mathfrak{M}$ = magnetisches Moment des Rumpfes, $\mathfrak{H}$ = das vom Leuchtelektron induzierte Magnetfeld in der Nähe des Atomkernes) und $\mathfrak{H}$ durch das Biot-Savartsche Gesetz gegeben ist, ergibt die magnetische Intervallformel:

$$\Delta \nu_{\text{magn}} = \frac{R\alpha^2 Z_i^3}{n^3 K^2} \Delta m, \tag{3}$$

worin K die azimutale Quantenzahl des Leuchtelektrons und Δm im Quantenmaß die Differenz der Komponente des Rumpfimpulses auf die Richtung von K in den zwei geneigten Stellungen bedeutet, also $\Delta m = 1$.

Obwohl der aus atomistischen Konstanten zusammengesetzte Faktor in (1) und (3) identisch ist ($= R\alpha^2$), gibt es zwei wesentliche Abweichungen zwischen der relativistischen und der magnetischen Intervallformel. Es steht nämlich im Nenner von (1): $k(k-1)$, statt dessen in (3): K^2. Da k ganze, und K halbe Zahlen bedeutet, unterscheidet sich K^2 von $k(k-1)$ um $1/4$. Außerdem wächst die relativistische Dublettbreite mit der zweiten bzw. vierten Potenz der abgeschirmten Kernladungszahl an, dagegen der magnetische Dublettabstand mit der dritten Potenz derselben proportional ist. Wir dürfen aber nicht vergessen, daß bei der Ableitung der Formel (3) vorausgesetzt wurde, daß der Rumpf unendlich klein ist und das Leuchtelektron nicht in die Nähe des Rumpfes kommt. Da diese Annahme im allgemeinen nicht berechtigt ist, kann (3) die Abhängigkeit der magnetischen Dublettbreite von der effektiven Kernladungszahl nicht angeben.

Heisenberg hat die Breite des Lithium-$2p$-Dubletts nach (3) berechnet[2]); dabei wurde die abgeschirmte Kernladung $Z_i = 1$ und $K = \frac{3}{2}$ gleichgesetzt.

Bald wurde erkannt, daß die relativistischen

1) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **8**, 273, 1922.

2) l. c. S. 285—287. — Vgl. auch A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **24**, 88, 1924.



Intervallformeln für die Dublettspektren allgemein gültig sind[1]). Da die (wenigstens unter den erwähnten vereinfachenden Voraussetzungen abgeleitete) magnetische Intervallformel von der empirisch bewährten relativistischen Dublettbreite wegen Z_i^3 beträchtlich abweicht, hat man darauf verzichtet, die absoluten Intervalle der Multipletts durch die (magnetische) Wechselwirkung zwischen Atomrumpf und Leuchtelektron zu erklären.

Im Falle $Z_i = 1$ ist die relativistische Formel:

$$\Delta\nu_{\mathrm{rel}} = \frac{R\alpha^2}{n^3 k(k-1)}; \quad (k = 2, 3, \ldots). \quad (4)$$

die magnetische Formel:

$$\Delta\nu_{\mathrm{magn}} = \frac{R\alpha^2}{n^3 K^2}; \quad (K = 3/2, 5/2 \ldots). \quad (5)$$

Für $k = 2$ und $K = \frac{3}{2}$ geben beide Formeln die Breite des Li-$2p$-Dubletts hinreichend genau an. Die zahlenmäßige Differenz zwischen $k(k-1)$ und K^2 ist nicht entscheidend. Viel wichtiger ist die prinzipielle Abweichung in den sich an (4) und (5) knüpfenden modellmäßigen Vorstellungen.

Im folgenden werden wir annehmen, daß die Dublettbreite durch die erfahrungsgemäß allgemein bewährte relativistische Intervallformel gegeben ist. Demnach kann die eventuelle magnetische Wechselwirkung zwischen Leuchtelektron und Atomrumpf in der Energiedifferenz einer n_k- und n_{k-1}- Bahn keine Rolle spielen, also verliert die magnetische Deutung (5) ihren unmittelbaren physikalischen Sinn. Aber nach (4) und (5) gilt der Zusammenhang

$$\Delta\nu_{\mathrm{rel}} = \int_{k-1}^{k} \Delta\nu_{\mathrm{magn}}\, dK. \quad (6)$$

Diese Relation besagt, daß die wirkliche Dublettbreite für Li sich aus $\Delta\nu_{\mathrm{magn}}$ durch Integration nach K (von $k-1$ bis k) ergibt.

Ähnliche Mittelung zwischen zwei Quantenzahlen tritt auch bei anderen Problemen der Quantentheorie auf. So ist nach Heisenberg die g-Formel der anomalen Zeemaneffekte[2]):

$$g = \int_{J-\frac{1}{2}}^{J+\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{J^2 + R^2 - K^2}{2J^2}\right) dJ.$$

Andererseits hat Wentzel[3]) gezeigt, daß die halben Quantenzahlen bei den Abschirmungsdubletts durch Mittelung zwischen ganzen Zahlen ersetzt werden können. Nach Wentzel muß das scheinbare Auftreten halber Quantenzahlen immer auf eine solche Mittelung hinauskommen. Das Heisenbergsche Mittelungsverfahren hat zweifellos eine tiefgehende physikalische Bedeutung, wie die formale Analogie mit der Frequenzbedingung (Korrespondenzprinzip) zeigt:

$$\nu_{\mathrm{quant}} = \int_{k'}^{k''} \nu_{\mathrm{klass}}\, dk.$$

Nach diesem Ausdruck des Korrespondenzprinzips wird

$$\Delta\nu_{\mathrm{magn}} = \int_{m-1}^{m} \omega\, dm, \quad (7)$$

wo $\omega = \frac{R\alpha^2}{n^3 K^2}$ die klassische Larmorfrequenz und m die magnetische Quantenzahl des Rumpfes (d. h. die Komponente des Rumpfimpulses auf K) bezeichnet. Aus (6) und (7) folgt

$$\Delta\nu_{\mathrm{rel}} = \int_{k-1}^{k} \Delta\nu_{\mathrm{magn}}\, dK = \int_{k-1}^{k}\int_{m-1}^{m} \omega\, dK\, dm. \quad (8)$$

In (8) spielt die Quantenfrequenz $\Delta\nu_{\mathrm{magn}}$ gegenüber der Quantenfrequenz $\Delta\nu_{\mathrm{rel}}$ dieselbe Rolle, wie die klassische Larmorfrequenz ω gegenüber der Quantenfrequenz $\Delta\nu_{\mathrm{magn}}$. Daher dürfen wir sagen: dem „realen" relativistischen Quantenvorgang (bei dem die azimutale Quantenzahl k um 1 verändert wird) korrespondiert der „virtuelle" magnetische Quantenvorgang (bei dem die azimutale Quantenzahl K unverändert bleibt) und diesem letzteren korrespondiert der klassisch-mechanische Vorgang. Diese Auffassung ist eigentlich einer Erweiterung des Korrespondenzprinzips gleichbedeutend, nach welcher neben der Korrespondenz zwischen klassischen und Quantenvorgängen auch der Korrespondenz zwischen „virtuellen" und „realen" Quantenvorgängen eine wichtige Rolle zukommen möge. Die vielgenannte quantentheoretische Zweideutigkeit bekommt von seiten dieses erweiterten Korrespondenzprinzips die folgende Formulierung: der realen Verdopplung des (relativistischen) Quantenzustandes des Leuchtelektrons entspricht die virtuelle Verdopplung des (magnetischen) Quantenzustandes des Rumpfes.

Es ist die größte Schwierigkeit, mit der die vorgeschlagene Auffassung zu kämpfen hat, daß die magnetische Rechnung (wenigstens neben den erwähnten vereinfachten Annahmen) zu einer Formel für $\Delta\nu_{\mathrm{magn}}$ führt, die mit der dritten Potenz der abgeschirmten Kernladungszahl anwächst. Wir müssen aber berücksichtigen, daß die Formel (3) nur für die nicht ein-

1) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 25, 46, 1924.
2) Zeitschr. f. Phys. 26, 291, 1924.
3) Ann. d. Phys. 76, 803, 1925.

dringenden Bahnen des Leuchtelektrons ($Z_i = 1$; z. B: Li-$2p$-Dublett) als gültig betrachtet werden kann. Dagegen für Röntgenbahnen und eindringende optische Bahnen ist die Berechnung der magnetischen Energiedifferenz, die aus der virtuellen Verdopplung des Rumpfzustandes entsteht, ein viel komplizierteres Problem[1]).

Wir sind gezwungen anzunehmen, daß die prinzipielle Bedeutung der Relation (8) im allgemeinen sämtliche relativistische Dubletts charakterisiert, obwohl die Gültigkeit dieser Relation nur für den einfachsten Fall (Li) gezeigt ist. Nach der oben eingeführten Korrespondenz von virtuellen und realen Quantenvorgängen haben wir das Korrespondenzprinzip in der Richtung

$$\Delta\nu_{\text{klass}} \rightarrow \Delta\nu_{\text{magn}} \rightarrow \Delta\nu_{\text{rel}}$$

anzuwenden. Nun ist der Quantenübergang $\Delta\nu_{\text{magn}}$ verboten, da die zugehörige azimutale Quantenzahl K unverändert bleibt; daraus folgt, daß der diesem virtuellen Quantenvorgang $\Delta\nu_{\text{magn}}$ korrespondierende reale Quantenübergang $\Delta\nu_{\text{rel}}$ auch verboten ist. Das bedeutet aber, daß die Übergänge

$$\mathfrak{p}_2 \longleftrightarrow \mathfrak{p}_1,\ \mathfrak{d}_2 \longleftrightarrow \mathfrak{d}_1 \text{ usw.} \qquad \text{(a)}$$

nicht erlaubt sind. Dieses Resultat stimmt mit der Aussage der empirischen Auswahlregel (A) überein.

Wir gehen in der Anwendung des erweiterten Korrespondenzprinzips weiter und werden im Anschluß an die Wentzelsche Theorie der Abschirmungsdubletts die vollständige Auswahlregel der Dublettspektren ableiten.

Millikan und Bowen haben die Gesetzmäßigkeiten der Abschirmungsdubletts auch in den optischen Spektren entdeckt. Wentzel hat für die Breite der Abschirmungsdubletts Formeln von der Art[2])

$$\Delta\nu(K, K-1) = W(K) - W(K-1) \qquad (9)$$

abgeleitet, in den für K halbe Quanten zu setzen sind. K bedeutet die („neigungstheoretische") azimutale Quantenzahl der s-, p- usw. Serien. Aber nach Wentzel können wir die Halbquanten vermeiden, wenn wir in (9) eine Mittelung zwischen den zugehörigen ganzen Zahlen $\left(\text{von } k-1 = K - \frac{1}{2} \text{ bis } k = K + \frac{1}{2}\right)$ ausführen:

$$\Delta\nu_{\text{absch}} = \int_{k-1}^{k} \Delta\nu(K, K-1)\,dK. \qquad (10)$$

Es ist nämlich der quantitative Unterschied zwischen (9) und (10) unmerklich[3]). Wie Wentzel betont, scheint die Formulierung (10) aus prinzipiellen Gründen vorzüglicher zu sein. Dann ist (9) in unserer Auffassung ein virtueller Quantenvorgang.

Die Kombinationen $(\mathfrak{s}\mathfrak{p}_2)$, $(\mathfrak{p}_1\mathfrak{d}_2)$, $(\mathfrak{d}_1\mathfrak{f}_2)$ bilden Abschirmungsdubletts; die Übergänge

$$\mathfrak{s} \longleftrightarrow \mathfrak{p}_2,\ \mathfrak{p}_1 \longleftrightarrow \mathfrak{d}_2,\ \mathfrak{d}_1 \longleftrightarrow \mathfrak{f}_2 \qquad \text{(b)}$$

sind nach dem Korrespondenzprinzip erlaubt, da bei dem der realen Quantenfrequenz $\Delta\nu_{\text{absch}}$ korrespondierenden virtuellen Quantenvorgang (9) die azimutale Quantenzahl um 1 verändert wird.

Die Frequenzdifferenz $(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{d}_1)$ ist aus einem Abschirmungs- und aus einem relativistischen Dublett zusammengesetzt:

$$\Delta\nu(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{d}_1) = \Delta\nu_{\text{absch}}(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{d}_2) + \Delta\nu_{\text{rel}}(\mathfrak{d}_2\,\mathfrak{d}_1).$$

Also wird nach (9) und (6)

$$\Delta\nu(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{d}_1) = \int_2^3 \Delta\nu(K, K-1)\,dK + \int_2^3 \Delta\nu_{\text{magn}}\,dK.$$

Bei dem korrespondierenden virtuellen Quantenvorgang

$$\Delta\nu(K, K-1) + \Delta\nu_{\text{magn}}(K)$$

springt K um 1, also sind die Übergänge

$$\mathfrak{s} \longleftrightarrow \mathfrak{p}_1,\ \mathfrak{p}_1 \longleftrightarrow \mathfrak{d}_1 \text{ usw.} \qquad \text{(c)}$$

nach dem Korrespondenzprinzip möglich. Dasselbe gilt für

$$\mathfrak{p}_2 \longleftrightarrow \mathfrak{d}_2,\ \mathfrak{d}_2 \longleftrightarrow \mathfrak{f}_2. \qquad \text{(d)}$$

Die für (a), (b), (c), (d) gewonnenen Regeln geben zusammen das im Schema (1) ausgesprochene empirische Auswahlprinzip.

Es sei hier noch die bekannte Gegenüberstellung der optischen und Röntgenterme angegeben:

K, J \ n	1	2	3	4	5	6
$\mathfrak{s}$	K	L_{11}	M_{11}	N_{11}	O_{11}	P_{11}
$\mathfrak{p}_2$		L_{21}	M_{21}	N_{21}	O_{21}	P_{21}
$\mathfrak{p}_1$		L_{22}	M_{22}	N_{22}	O_{22}	P_{22}
$\mathfrak{d}_2$			M_{32}	N_{32}	O_{32}	
$\mathfrak{d}_1$			M_{33}	N_{33}	O_{33}	
$\mathfrak{f}_2$				N_{43}		
$\mathfrak{f}_1$				N_{44}		

(II)

Das Auswahlprinzip (A) der Dublettspektren gilt auch für die Röntgenspektren, wenn man mit K den ersten, mit J den zweiten Index der Röntgenterme in (II) bezeichnet.

Schlußbemerkung. Wentzel hat in einer neueren Arbeit[1]) zur formalen Verbindung der relativistischen und der Neigungstheorie einen

1) Vgl. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **8**, 287, 1922.
2) l. c. § 7.
3) l. c. § 5 u. § 7.

1) Zeitschr. f. Phys. **33**, 849 insbes. 852—853, 1925.

Versuch vorgeschlagen, der die Intervalle der Multipletts ebenfalls durch Doppelintegrale darzustellen trachtet. Nach Wentzel wird die relativistische Perihelfrequenz irgendwie um einen Faktor verändert, der von einer neuen Quantenzahl j abhängt. Um zur Termdifferenz der Multipletts zu gelangen, hat man die mechanische Perihelfrequenz zwischen $k-1$ und k und zwischen zwei Werten von j zu integrieren.

Szeged, Mathematisch-Physikalisches Seminar der Universität, Dezember 1925.

(Eingegangen 2. Januar 1926.)

Über Gruppengeschwindigkeit bei Erdbebenwellen.

Von B. Gutenberg.

Im Jahre 1921 zeigte A. Mohorovičić[1]), daß bei Fernbeben mehrere Einsätze von Longitudinal- und Transversalwellen existieren; er fand insbesondere, daß bei ersteren neben einer „normalen" Laufzeitkurve P_n mehrere Kurven mit geringeren Laufzeiten vorhanden sind, und zwar laufen diese von dem Beginn abgesehen, soweit man von direkten Longitudinalwellen sprechen kann (bis ca. 11500 km Herddistanz), parallel zu der normalen Kurve. Die erste beginnt bei etwa 2000 km Herddistanz und liegt ca. 8—9 Sek. vor P_n, die zweite, 16—17 Sek. vor P_n, beginnt in 3000 km Distanz, die dritte, 23—24 Sek. vor P_n, wurde von 9000 km Distanz an beobachtet, eine weitere 6 Sek. früher von 11000 km ab. Eine bestimmte Erklärung für die Erscheinung wurde seither nicht gegeben. Während S. Mohorovičić Einflüsse von Unstetigkeiten im Erdinnern vermutete, rechnete der Verf.[2]) mit der Möglichkeit, daß es sich um eine Wirkung der bisher bei Erdbebenwellen nicht untersuchten Gruppengeschwindigkeit handelt. Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, deren Einflüsse auf die verschiedenen Wellenarten so weit als möglich abzuschätzen.

Ist v die Geschwindigkeit, T die Periode, $L=vT$ die Wellenlänge, so ist die Gruppengeschwindigkeit C gegeben durch

$$C=v-L\frac{dv}{dL}. \qquad (1)$$

Ist v konstant unabhängig von L, so ist $C=v$. Wächst bei steigender Wellenlänge die Geschwindigkeit, so ist $C<v$, nimmt umgekehrt v mit wachsender Wellenlänge ab, so ist $C>v$.

1) Rad. jugoslav. **226**, 1922.

2) Abh. Naturf. Senckenberg. Ges., Frankfurt a. M., **40**, 57, 1925.

Im ersten Falle bilden sich am Schlusse, im zweiten an der Front der Wellengruppe neue Wellen, während auf der anderen Seite solche verschwinden. Da man in der Seismometrie nicht die einzelne Welle verfolgen kann, sondern den Beginn einer bestimmten Gruppe, kennt man nicht v, sondern C. Falls man keine Abhängigkeit der Geschwindigkeit C von der Periode der Welle beobachtet, so folgt daraus noch nicht, daß keine Dispersion vorhanden ist, denn C kann auch dann konstant sein, wenn $v-L\frac{dv}{dL}$ konstant ist; die hierbei sich ergebende Lösung $v=v_0+\alpha L$ kann zum mindesten in einem bestimmten Bereich erfüllt sein und so trotz beobachteter konstanter Gruppengeschwindigkeit Dispersion vorhanden sein. Schließlich kann auch C abnehmen, wenn v zunimmt. Allgemein ist C konstant, wenn v sich linear mit L ändert [z. B. Wendepunkt der $v(L)$-Kurve], C nimmt zu, wenn v als Funktion von L konvex ist, C nimmt ab, wenn die Kurve konkav nach oben verläuft.

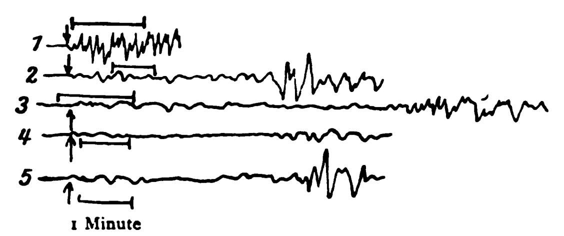


Fig. 1. Direkte und einmal reflektierte Longitudinalwellen bei dem Chilebeben am 10. Nov. 1922 (Handpausen), registriert in:

		Herdentfernung
1.	Ottawa (Canada) $N—S$,	8200 km,
2.	Tortosa (Spanien)	„ 10600 „
3.	München $N—S$	„ 11700 „
4.	Feldberg (Taunus) $E—W$	„ 11600 „
5.	Göttingen $E—W$	„ 11800 „

Bei den Longitudinalwellen durch das Erdinnere beobachten wir stets erst kurze Wellen, welche die folgenden längeren überlagern. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß anomale Dispersion vorliegt. Da die Perioden der Wellen meist zwischen 5 und 13 sec betragen (Häufungsstellen bei 6—8 und 12), liegen keine sicheren Beobachtungen über Dispersion vor. Bei dem Atacamabeben (Chile)[1]) am 10. Nov. 1922 (vgl. Fig. 1) traten ausnahmsweise auch Wellen mit längeren Perioden auf (etwa 24 sec), und zwar in Europa (Herdentfernung rund 10000 km) sowohl bei den direkten wie bei den einmal reflektierten Longitudinalwellen etwa $^3/_4$ Minute nach den ersten Wellen, doch ist es möglich, daß hierbei mehrere Stöße im Herd mitgewirkt haben.

1) Vgl. z. B. Physik. Zeitschr. **25**, 377, 1924.

Immerhin wird ein Teil der beobachteten größeren Laufzeit durch geringere Gruppengeschwindigkeit verursacht sein. Eine genauere Auswertung der Ergebnisse ist aber nicht möglich, da wir $dv:dL$ nicht kennen. Setzen wir andererseits voraus, daß die im ersten Absatze erwähnten früheren Einsätze P_1, P_2, $P_3 \cdots$ der Longitudinalwellen eine Folge der Gruppengeschwindigkeit sind, welche größer als die Wellengeschwindigkeit ist, so müßte sich nach etwa 2000 km Entfernung eine neue Welle vor der Wellenfront gebildet haben, und es wäre für Wellen mit Perioden von etwa 8 sec:

$$C_8 : v_8 = \text{ca. } 2080 : 2000 = 1{,}04,$$

wenn man v_8 für diese Entfernung im Mittel zu 10 km/sec annimmt, d. h. für $T = 8$ sec wäre $dv:dL = \text{ca.} - 0{,}005$, ein Wert, der recht gut möglich ist. Auffallend ist allerdings, daß diese Wellen P_1, $P_2 \cdots$ nicht immer und beim gleichen Beben nicht überall auftreten. So haben in Europa selbst die empfindlichsten Instrumente bei dem heftigen Japan-Beben am 1. und 2. September 1923 nur die normale Welle P_n aufgezeichnet, während unter anderen in Amerika, in Manila und Batavia auch P_1- und P_2-Wellen auftraten. Bei anderen Beben wurden auch in Europa P_1- oder P_2-Wellen usw. festgestellt. Hier liegt zweifellos ein Bedenken gegen unsere Erklärung, doch trifft dies ähnlich auch für andere Erklärungsversuche zu.

Auch bei den Transversalwellen wurde die entsprechende Erscheinung festgestellt, und sie ist auch offenbar bei den reflektierten Wellen vorhanden.

Wir kommen nunmehr zu den Oberflächenwellen. Bei diesen haben wir zweifellos normale Dispersion, wie vom Verf.[1]) mehrfach gezeigt wurde. Es wurde weiter versucht, die Unterschiede der Dispersion in verschiedenen Erdteilen durch den Aufbau der Erdkruste qualitativ zu erklären. Dispersion tritt bei Oberflächenscheerungswellen (und analog bei Rayleighwellen, für die unser Beobachtungsmaterial noch zu lückenhaft ist) dann ein, wenn zwei Schichten übereinander liegen, an deren Grenze die Transversalwellengeschwindigkeit sich sprungweise ändert, oder aber auch, wenn diese nach der Tiefe zunimmt. In der ersten Untersuchung wurde für die Kontinente und den Atlantik angenommen, daß zwei verschiedene, aber je homogene Schichten übereinander liegen, während im Pazifik die Wellengeschwindigkeit stetig wächst. Ferner wurde die Wirkung der Gruppengeschwindigkeit vernachlässigt. Im folgenden soll diese eingeführt und außerdem die Änderung der Wellengeschwindigkeit in den einzelnen Schichten, soweit es mit einfachen Mitteln möglich ist, berücksichtigt werden.

1) Vgl. z. B. Physik. Zeitschr. **25**, 377, 1924.

In der früheren Untersuchung wurde bereits nach den von Love angegebenen Beziehungen berechnet, wie groß die Wellengeschwindigkeit V der transversalen Oberflächenwellen (Lovewellen) für den Fall ist, wenn zwei homogene Schichten mit verschiedenen Wellengeschwindigkeiten übereinander liegen. In Fig. 2 gibt I die Kurve für eine homogene Schicht von 60 km Dicke und den Eigenschaften der Kontinentalschollen, die über einer ebenfalls homogenen Schicht mit den Eigenschaften des Sima in

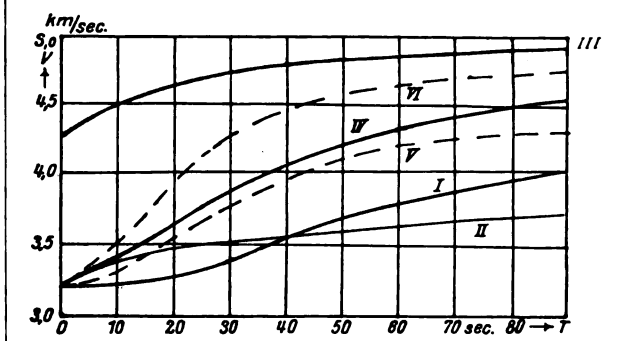


Fig. 2. Theoretische Geschwindigkeit von Oberflächenscheerungswellen (Love-Wellen) unter verschiedenen Annahmen.

60 km Tiefe liegt, analog Kurve V für eine 30 km dicke Schicht. Nach den Beziehungen von E. Meißner, die ebenfalls in der früheren Untersuchung benutzt wurden, und zwar für den Pazifik, läßt sich andererseits berechnen, wie groß die Wellengeschwindigkeit V ist, wenn die oberste Sialschicht (Kontinentalschollen) sich mit gleicher Zunahme der Transversalwellengeschwindigkeit und der elastischen Konstanten bis in beliebige Tiefen fortsetzt (Kurve II in Fig. 2), dann aber auch die Wellengeschwindigkeit, die sich ergeben würde, wenn das Sima sich von unterhalb 60 km Tiefe bis zur Erdoberfläche erstreckte unter entsprechender Abnahme der elastischen Konstanten (Kurve III). Die wirkliche Wellengeschwindigkeit wird für sehr kleine Perioden nur von der oberen, für sehr große nur von der unteren Schicht beeinflußt. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Wellengeschwindigkeit von der Periode angibt, muß also zunächst auf Kurve II fallen, dann bei einer Schichtdicke von 60 km stärker ansteigen als Kurve I, und schließlich in Kurve III übergehen. Eine genauere Feststellung erübrigt sich zur Zeit, da eine größere Sicherheit der Beobachtungsgrundlagen (Dichte, Righeit) nicht gewährleistet ist. In Fig. 2 wurde so Kurve IV als vermutliche Wellengeschwindigkeit bei einer

Tabelle I. Berechnete Gruppengeschwindigkeit für Oberflächenscheerungswellen. (Angaben in km und sec und abgerundet.)

Periode sec	Schichtdicke $d = 60$ km				Schichtdicke $d = 30$ km			
	v	L	$L\frac{dv}{dL}$	C_{60}	v	L	$L\frac{dv}{dL}$	C_{30}
0	3,2	0	0	3,2	3,2	0	0	3,2
10	3,4	34	0,2	3,2	3,5	35	0,3	3,2
20	3,6	72	0,4	3,2	4,0	74	0,8	3,2
30	3,7	114	0,5	3,3	4,3	135	0,4	3,9
40	4,1	164	0,6	3,5	4,5	184	0,4	4,1
50	4,3	215	0,6	3,7	4,6	230	0,4	4,2
60	4,4	264	0,5	3,9	4,7	282	0,4	4,3
70	4,4	308	0,5	4,0	4,7	329	0,3	4,4
80	4,5	360	9,4	4,1	4,7	376	0,3	4,4
90	4,6	414	0,4	4,2	4,7	423	0,2	4,5
100	4,6	460	0,4	4,2	4,8	480	0,2	4,5

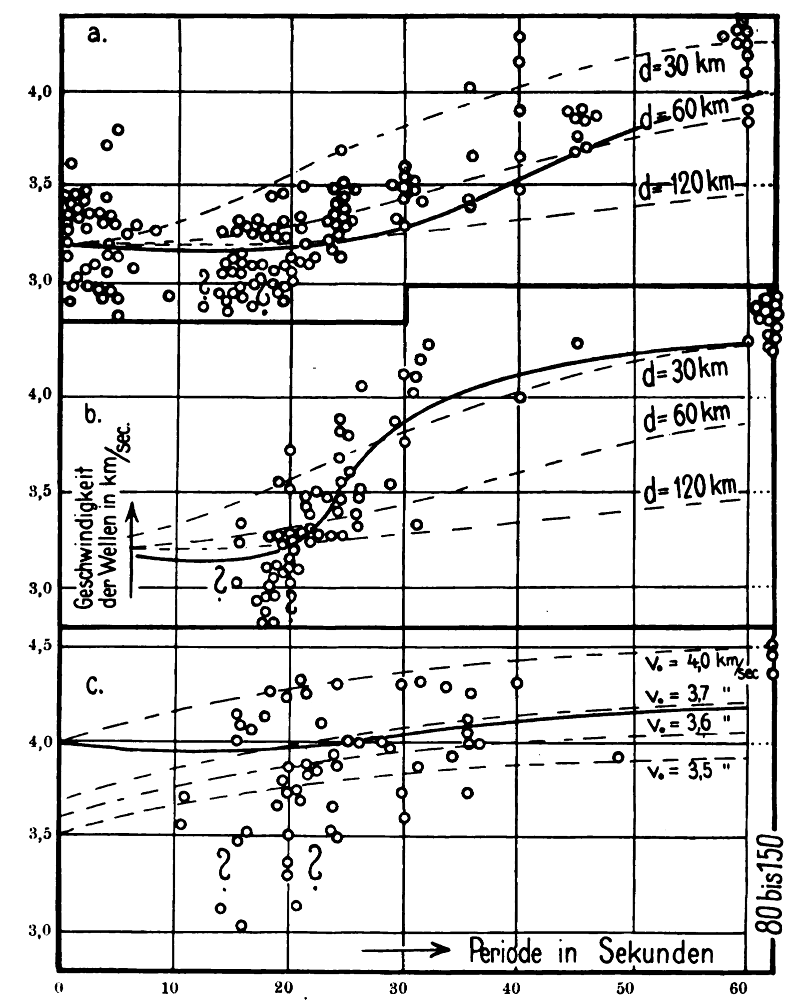


Fig. 3. Geschwindigkeit von Oberflächenscheerungswellen (Love-Wellen); a) in Eurasien, b) im Atlantik, c) im Pazifik. (Möglicherweise besitzt diese Kurve kein Minimum.)

Schichtdicke d von 60 km und Kurve VI (entsprechend V) für $d = 30$ km gezeichnet, die nunmehr ungefähr die Geschwindigkeit der Transversaloberflächenwellen angeben, wenn man nicht nur die sprungweise Geschwindigkeitsänderung zwischen Sial und Sima, sondern auch die Zunahme in den Schichten selbst angenähert berücksichtigt. Aus Gleichung (1) kann man nun

die Gruppengeschwindigkeit C berechnen, die man beobachtet (vgl. Tabelle I).

Die Kurve C_{60} für $d = 60$ km wurde in Fig. 3a (Geschwindigkeit der Lovewellen in Eurasien) eingetragen, analog der Kurve C_{30} für $d = 30$ km in die beobachteten Werte für den Atlantik (Fig. 3b) und schließlich in Fig. 3c die Gruppengeschwindigkeit, die sich unter den früher gemachten Voraussetzungen für den Pazifik ergibt für $v_0 = 4{,}0$ km/sec. Alle neuen Kurven sind ausgezogen, während die alten Kurven (Wellengeschwindigkeit ohne Berücksichtigung der Änderung der elastischen Konstanten in den Schichten) in Fig. 3a u. 3b für die angegebenen Schichtdicken gestrichelt sind.

Die für Eurasien berechneten Werte liegen etwas tiefer als die Beobachtungen. Aus den Vorläuferbeobachtungen hat sich hier eine Schichtdicke von etwa 55 km ergeben, deren Unsicherheit $\pm$ 5 km kaum übersteigt. Inwieweit eine geringere Schichtdicke als 60 km oder die nicht zu unterschätzende Unsicherheit der Methode die Ursache der Abweichung ist, ist schwer zu entscheiden. Die für Eurasien nachgewiesene Unstetigkeit in etwa 70 km Tiefe kann ein schwaches Minimum der Gruppengeschwindigkeit mit vorangehendem stärkeren Anstieg zur Folge haben. Für den Atlantik paßt sich die neue Kurve für die Gruppengeschwindigkeit den beobachteten Werten viel besser an als die alte Kurve der Wellengeschwindigkeiten. Für den Pazifik ergibt sich ein höherer Wert für v_0, sonst keine prinzipielle Änderung.

Die vorliegende Untersuchung bestätigt jedenfalls mein früheres Ergebnis, daß die Dicke der Sialschicht im Atlantik geringer ist als in Eurasien und daß diese im Pazifik vermutlich ganz fehlt. Die sich hier ergebenden Werte für die Schichtdicke in den Fällen 3a und 3b sind nicht besonders genau, da nicht nur die Methode Unsicherheiten enthält, sondern auch die Beobachtungen, besonders die mit „?" bezeichneten, vielleicht zum Teil von Nachläufern herrühren. Da aber die viel genaueren Ergebnisse aus Beobachtungen der Erdbebenvorläufer in Europa dort etwa zu den gleichen Werten führen wie die vorliegende Methode, dürfen wir auch zu den Ergebnissen für den Atlantik Vertrauen haben.

Nach Fertigstellung der vorliegenden Untersuchung sind von R. Stoneley[1]) und H. Jeffreys[2]) zwei Veröffentlichungen über die Gruppengeschwindigkeit von Oberflächenwellen erschienen für den Fall, daß zwei homogene Schichten übereinander liegen. Besonders interessant ist das Ergebnis von H. Jeffreys, daß die Gruppengeschwindigkeit der Lovewelle in diesem Falle bei der Periode $0{,}662\,d$ ($d =$ Dicke der oberen Schicht) ein Minimum hat. Aus Fig. 3 ersieht man jedoch, daß sich bei Fortfallen der Voraussetzung der Homogenität dieses Minimum von C verschiebt, so daß es leider zur Bestimmung der Schichtdicke nicht verwandt werden kann.

Darmstadt, 18. Januar 1926.

(Eingegangen 21. Januar 1926.)

1) Monthly Not. of the Roy. Astron. Soc. London, Geoph. Suppl. 1, 280, Dez. 1925.

2) Ebenda 1, 282, Dez. 1925.

Eine Dunkelfeldmethode für Untersuchungen der Kondensationsbedingungen des Wasserdampfes auf einer abgekühlten Fläche.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Mark Holtzmann.

Das Bestreben, die Präzision bei Temperaturbestimmungen des Taupunktes zu erhöhen, veranlaßte mich, einen speziellen Hygrometertypus für Laboratoriumsmessungen auszuarbeiten[1]). Seitens des Experimentators verlangte aber die Arbeit mit diesem Apparat eine gewisse Vorübung und große Sorgfalt in der Bestimmung des Moments des Zusammentreffens der Taugrenze mit einem bestimmten Strich am Hygrometer.

Weitere Arbeiten brachten mich auf den Gedanken, eine Versuchsanordnung auszuführen, die sich allgemein bei Untersuchungen über Kondensationsbedingungen des Wasserdampfes auf einer abgekühlten Fläche als nützlich erweisen könnte. Da ich gegenwärtig nicht die Möglichkeit habe, mich eingehend mit dieser Frage zu beschäftigen, halte ich es für angemessen und von einigem Interesse, die von mir erdachte Anordnung mitzuteilen.

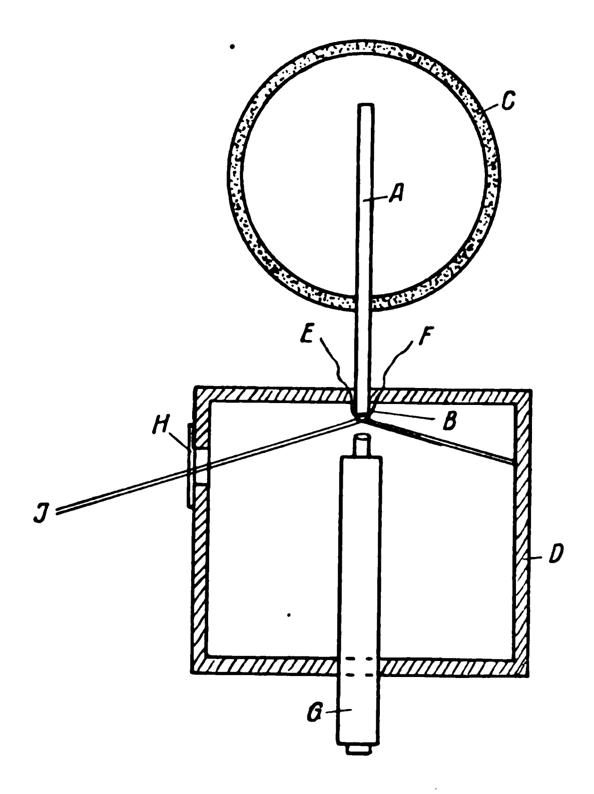
Die angewandte Methode ist aus der Abbildung zu ersehen: Ein Ende des dünnen silbernen Stäbchens AB ist in das Gefäß C eingelassen, wo es mittels durch Äther durchgeblasener Luft abgekühlt wird. Das andere Ende B ist in ein luftdicht geschlossenes, mit der zu untersuchenden Luft gefülltes Gefäß D eingesetzt. Die vordere Endfläche des Stäbchens ist sorgfältig abpoliert und, um etwaige Oxydation zu vermeiden, vernickelt. Außerdem ist eine der Lötstellen eines Thermoelements (EF) an der vorderen Spiegelseite angebracht, wobei die andere Lötstelle bei einer bestimmten konstanten Temperatur erhalten wird.

In das Gefäß D ist ein Mikroskop G eingesetzt, dessen Achse senkrecht zu der Spiegel-

1) Physik. Zeitschr. 25, 443. 1924.



fläche gerichtet ist. Durch die Seitenöffnung H fällt auf die Spiegelfläche ein dünnes Bündel paralleler Strahlen J (unter einem kleinen Winkel). Ist die Spiegelfläche B sorgfältig abpoliert und keine Spur von Tau auf ihr bemerkbar, so erscheint das Gesichtsfeld des



Mikroskops gleichmäßig schwach beleuchtet. Wenn aber auf der reflektierenden Fläche der Tau zum Vorschein kommt, wird das Feld des Mikroskops stark aufgehellt. So verläuft die Erscheinung bei raschem, stark auftretendem Erscheinen des Taues; besonders eindrucksvoll leuchtet das Feld auf, wenn man eine reine Quecksilberfläche schwach anhaucht und den entstehenden Beschlag beobachtet. Bei langsamem und allmählichem Abkühlen des Stäbchens verläuft dagegen die Erscheinung in dem beschriebenen System auf eine ganz andere Weise, was übrigens vorauszusehen war.

Es zeigte sich dabei, daß in diesem Falle, bei Anwendung der beschriebenen ultramikroskopischen Methode, schon eine Zeitlang ehe der Tau, im gewöhnlichen Sinne des Wortes, zum Vorschein kommt und eine scharfe Änderung in dem Leuchten des Feldes hervorruft, in einigen Punkten der abgekühlten Fläche kleine kondensierte Tröpfchen deutlich hervortreten. Die mit dieser Methode ausgeführten thermometrischen Messungen zeigten, daß der Unterschied zwischen der Temperatur der abgekühlten Fläche im Moment des Erscheinens einzelner, in der Nähe von einzelnen Kondensationszentren sich bildenden Tröpfchen und der Temperatur im Moment der merkbaren Massenerscheinung des Taues auf derselben Fläche, in unserem System die Größe von etwa 4 bis 5^0 erreicht.

Wegen ihrer großen Empfindlichkeit ist die beschriebene Methode für hygrometrische Messungen, im engen Sinne des Wortes, nicht anwendbar, da hier der Begriff „Taupunkt" seinen präzisen Inhalt verliert. Jedoch kann die Anwendung dieser Methode, die einerseits eine große Präzision in den thermometrischen Messungen gestattet und andrerseits die Möglichkeit die Kondensationselemente in ihrem embryonalen Zustande zu beobachten bietet, bei Untersuchungen über die Kondensationsbedingungen des Wasserdampfes auf einer abgekühlten Fläche, sich als nützlich erweisen.

Leningrad, Abteilung für experimentelle Geophysik des Geophysikalischen Zentral-Observatoriums, 19. Januar 1926.

(Eingegangen 28. Januar 1926.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper.

Von Karl Lichtenecker.

Inhalt:



I.

Geschichtliche Entwicklung und allgemeine Bedeutung des Problems.

Vorbemerkung.

Ein Referat über „Natürliche und künstlich aufgebaute Dielektrika" kann seine Aufgabe, auch abgesehen von dem Umfange des zur Verfügung stehenden Raumes aus einem doppelten Grunde nicht in der vollständigen Verarbeitung der vorliegenden Gesamtliteratur suchen. Zunächst bildet die Untersuchung der aus verschiedenen Bestandteilen, sei es künstlich, sei es natürlich aufgebauten Dielektrika, einen Teil eines sehr weit verzweigten aber dem Wesen nach nicht teilbaren allgemeinen Problems, der Theorie des Mischkörpers. Es wird daher zum Teil nützlich, zum Teil notwendig erscheinen, theoretisches und experimentelles Tatsachenmaterial auch aus den anderen, die Theorie des Mischkörpers bildenden Gebieten heranzuziehen, ohne daß andererseits angestrebt oder auch nur versucht wird, diese Teilgebiete, wie etwa magnetische und thermische Strömung und Leitfähigkeit, Permeabilität und akustische Konstanten im einzelnen zu behandeln. Aber auch auf dem engeren Teilgebiete der Mischkörpertheorie, dem der vorliegende Bericht gewidmet ist, ist eine Vollständigkeit weder möglich noch erstrebenswert, weil es sich mit seinen Anwendungen zum großen Teil auf Gebiete erstreckt, die mit der Physik nur in mehr oder weniger losem Zusammenhange stehen, wie wissenschaftliche Mikroskopik, Kristallographie, Kolloidchemie und Biologie. Dementsprechend ist ein Teil der darauf Bezug habenden Arbeiten in den mannigfaltigsten, zum Teil schwer zugänglichen Fachzeitschriften anderer Wissensgebiete niedergelegt, wobei auch die Frage zu erwägen ist, ob solche Anwendungen im Einzelfalle nicht schon allzuweit aus dem Felde des allgemeinen physikalischen Interesses heraustreten. Für die schon aus den angeführten prinzipiellen Gründen notwendige Beschränkung und Auslese diente als Richtlinie der Gedanke, die Dielektrizitätskonstante der Mischkörper als ein Glied der allgemeinen Theorie der Mischkörper zu behandeln und verwandte Gebiete des Mischkörperproblems, namentlich elektrische Leitfähigkeit und elektrischer Leitwiderstand, dort heranzuziehen, wo die auf den genannten anderen Teilgebieten gewonnenen Ergebnisse und Zusammenhänge rückwirkend auch auf das Gebiet der Dielektrizitätskonstanten Anwendung finden konnten. In engerem Zusammenhange mit dem Thema als die übrigen Teilgebiete der Mischkörpertheorie steht der Brechungsexponent der Mischkörper und das weite Gebiet der sogenannten spezifischen Refraktion; wenn dieses daher auch ausführlicher einzubeziehen war, so konnte auch hier schon wegen der Fülle des größtenteils noch ungesichteten Materials nur auf einzelne wesentlich erscheinende Punkte näher eingegangen werden.

Die ältere Theorie.

Die ersten Ansätze zu einer Theorie des Mischkörpers, der sich in einem Felde stationärer Strömung befindet, knüpfen sich an die Namen Poisson (77, 78), Clausius-Mosotti (21), (71) und Lorenz-Lorentz (68), (66, 67).

Poisson legte seiner Theorie des induzierten Magnetismus die Annahme zugrunde, daß der magnetische Körper aufgebaut sei aus isotrop angeordneten Kugeln, die den Magnetismus enthalten und voneinander durch einen nichtleitenden Stoff getrennt sind. In einer späteren Abhandlung behandelt Poisson (77) auch einen anisotrop magnetischen Körper, der durch Aufbau aus dreiachsigen, den Magnetismus enthaltenden Ellipsoiden zustande kommt.

Mosotti (71) hat die Poissonsche Theorie vom Gebiete des Magnetismus auf das der Dielektrika übertragen. Demnach ist auch hier die Vorstellung zugrunde gelegt, daß das Dielektrikum aufgebaut ist aus kleinen, die Elektrizität leitenden Kugeln, die in eine nichtleitende Muttersubstanz eingebettet sind. Clausius (21) hat die Theorie von Mosotti weiter entwickelt und Lampa (57) hat die Erweiterung auf den Fall nichtisotroper Körper eintreten lassen, indem er die leitenden Kugeln durch parallel gestellte leitende Ellipsoide ersetzt dachte.

Für das Licht haben L. Lorenz und H. Lorentz (66), (68) die Theorie des aus Kugeln, die in einer Muttersubstanz eingebettet sind, bestehenden Mischkörpers mit Hilfe optischer Ansätze behandelt und kamen zu einem

Ergebnis, das sich mit dem von Clausius-Mosotti deckt, wenn in letzterem die Dielektrizitätskonstante durch das Quadrat des Brechungsverhältnisses ersetzt wird. Das gemeinsame Ergebnis der magnetischen, elektrostatischen und optischen Theorie läßt sich schreiben

$$\frac{1}{\varrho}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\text{const},$$

d. h. es gibt eine von der chemischen Beschaffenheit des Körpers unabhängige Konstante, die nur von der Dichte ϱ und der Dielektrizitätskonstante ε des Körpers abhängig ist und unmittelbar das von den leitenden kleinen Kugeln, die in die nichtleitende Muttersubstanz eingebettet sind, eingenommene spezifische Volumen angibt. Daraus ergibt sich die unter dem Namen Clausius-Mosotti bzw. Lorenz-Lorentz bekannte Mischformel. Da sich die Volumina der eingesprengten Kugeln beider Bestandteile im Mischkörper addieren, so hat man bloß den Ausdruck für diese beiden Teilvolumina entsprechend den im Mischkörper enthaltenen Massen p_1 und p_2 der beiden Bestandteile zu addieren und dem Ausdrucke für das Gesamtvolumen der in der Masse p_m des Mischkörpers enthaltenen Einlagerungen gleichzusetzen:

$$\frac{p_m}{\varrho_m}\cdot\frac{\varepsilon_m-1}{\varepsilon_m+2}=\frac{p_1}{\varrho_1}\cdot\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}+\frac{p_2}{\varrho_2}\cdot\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_2+2}.$$

Die Zuverlässigkeit dieser Mischformel ist vielfach angezweifelt worden. O. Wiener (109) gebührt das Verdienst, allgemein nachgewiesen zu haben, daß die obige Formel schon deshalb nicht richtig sein kann, weil sie einem einfachen grundlegenden Satz der Elektrostatik widerspricht. Dieser Satz besagt, daß die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers die m-fache werden muß, wenn man die Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile ver-m-facht. Dieser Satz, das Wienersche Proportionalitätspostulat, folgt im wesentlichen aus der Tatsache, daß der Verlauf der Kraftlinien an der Grenze zweier Mittel nur von dem Verhältnis, nicht aber von dem Absolutwert der Dielektrizitätskonstanten der beiden Bestandteile abhängt.

Wie man unmittelbar sieht, wird dieser Proportionalitätsforderung durch die Mischformel von Clausius-Mosotti nicht genügt, dieselbe ist vielmehr, wie O. Wiener a. a. O. gezeigt hat, höchstens bis auf Glieder vom Betrage $(\varepsilon-1)^2$ zuverlässig und auch dies nur, wenn man sich auf kleine Werte $(\varepsilon-1)$ beschränkt.

Daß die Formel von Clausius-Mosotti bzw. von Lorenz-Lorentz zu dem angegebenen theoretischen Widerspruch führt, folgt daraus, daß die Vereinfachungen unzulässig sind, unter denen sie hergeleitet worden ist, insbesondere die Annahme der Kleinheit der eingelagerten Kugeln im Verhältnis zu ihrem gegenseitigen Abstande, woraus dann die weitere Annahme sich ergibt, daß die Kugeln bei der Rechnung so behandelt werden dürften, als ob sie sich in einem homogenen Felde befänden.

Die zuerst für Gase von A. Beer (16) eingeführte, von Gladstone und Dale (44) experimentell geprüfte Formel

$$\sqrt{\varepsilon_m}=\vartheta_1\sqrt{\varepsilon_1}+\vartheta_2\sqrt{\varepsilon_2}$$

und die einfachste, auf Newton zurückgehende Formel $\varepsilon_m=\vartheta_1\varepsilon_1+\vartheta_2\varepsilon_2$ genügen zwar, wie man sieht, dem Wienerschen Proportionalitätspostulat, aber entsprachen den Ergebnissen der Messungen zum Teil noch weniger. Die Abweichungen dieser Mischungsformeln voneinander sind, wie Wiener gezeigt hat, ebenso groß wie die Unsicherheit infolge der Nichterfüllung der Proportionalitätsforderung durch die Formel von Lorenz-Lorentz. Es ist daher auch nicht zu verwundern, daß, wie Wiener schreibt, „die bisherigen Prüfungen der Refraktionsformeln im ganzen ergebnislos verlaufen sind".

Die Theorie von Lord Rayleigh.

Gegenüber der im Vorausgegangenen gekennzeichneten ersten Phase in der historischen Entwicklung der Theorie des Mischkörpers hat Lord Rayleigh (82) zum erstenmal Rechnungen durchgeführt, die nicht mehr auf der Annahme der Kleinheit der eingelagerten Körper gegenüber ihren gegenseitigen Abständen beruhen. Das Ergebnis dieser Rechnungen steht allerdings nun auch in strengem Einklang mit der Wienerschen Proportionalitätsforderung. Jedoch haben die Rechnungen von Lord Rayleigh, die übrigens in neuester Zeit wieder für das Problem der Elektrizitätsleitungen in Legierungen herangezogen worden sind und auf die an anderer Stelle (S. 130) noch eingehender zurückzukommen ist, den Nachteil, daß sie auf der Einführung von Reihen mit Kreis-, bzw. Kugelfunktionen beruhen und daher nur für die von Rayleigh behandelten Sonderfälle (eingelagerte Zylinder bzw. Kugeln) verwendbar sind und eine Anwendung auf jede andere Form der eingelagerten Teilchen nicht zulassen. Eine Erweiterung der Rayleighschen Rechnungen ist nur von Havelock (47) versucht worden, der den Fall behandelt, daß die Kugeln statt in einem kubischen, in einem parallel-epipedischen Raumgitter angeordnet sind, und von I. Runge (88), die sie auf Hohlzylinder ausgedehnt hat.

Es verdient aber hervorgehoben zu werden, daß Rayleigh, bereits die allgemeine Natur des Mischkörperproblems würdigend, sich dieselbe anwendbar denkt auf irgendeine Strömung wie

Wärme und Elektrizität und sie ebenso auf den Schall wie das Licht anwendet.

Die Theorie von O. Wiener.

Die allgemeinste Auffassung des Mischkörperproblems und dessen umfassendste Behandlung verdankt man O. Wiener (109). Nach einer Reihe von Einzelarbeiten, welche besondere Fälle des Mischkörpers behandeln und die als Wienersche Schichten- und Stäbchendoppelbrechung bekannten Erscheinungen zutage gefördert haben, worüber noch eingehend berichtet wird (S. 145 ff.), faßt er das allgemeine Problem in folgende Form:

„In ein Feld, das der Differentialgleichung der stationären Strömung unterliegt, sei ein beliebiger Mischkörper mit isotroper oder anisotroper Anordnung der Bestandteile eingebettet; welches sind dann die Konstanten eines einheitlichen Körpers, der den Mischkörper derartig ersetzt, daß das äußere Feld unverändert bleibt?

Da die vorangestellte Aufgabe in solcher Allgemeinheit vielleicht zu schwierig im Verhältnis zu ihrer Bedeutung erscheinen mag, so ist es nicht überflüssig, etwas über ihre Wichtigkeit zu sagen.

Zunächst ist zu beachten, daß in letzter Hinsicht jeder Körper als ein Mischkörper aufgefaßt werden muß, selbst wenn er nur aus einem einzelnen chemischen Element besteht, denn er ist immer noch aufgebaut aus Atomen, die durch Zwischenräume voneinander getrennt sind. Schon Poisson geht ja von dieser Auffassung aus.

Sodann gibt es, wenn man von skalaren Größen absieht, wie der Masse oder der spezifischen Wärme, bei denen die Mischkörperaufgabe durch Summation oder Bildung eines arithmetischen Mittels erledigt ist, kaum einen mit einer gerichteten Größe verbundenen Vorgang, der nicht den Gesetzen der stationären Strömung gehorchte, derart, daß eine allgemein gefundene Lösung anwendbar ist nicht bloß auf die Strömung einer Flüssigkeit, sondern auch auf die elektrische, magnetische und Wärme-Strömung, ferner auf das magnetische, elektrostatische und elastische Feld und ebenso auf die Wellenbewegung der elastischen Schwingungen und Erdbebenwellen, ferner des Schalles und der elektro-magnetischen Störungen, insbesondere des Lichtes.

Selbstverständlich kann sich eine derartig allgemeine Theorie nur auf solche Mischkörper beziehen, bei denen die Eigenschaften der Bestandteile im Mischkörper vollständig unverändert bleiben und bei wellenförmigen Vorgängen nur auf solche, bei denen die Wellenlänge groß ist im Vergleich zu den Abmessungen der Bestandteile.

Bei vielen Mischungen flüssiger und fester Körper ist man oft im Zweifel, ob chemische oder molekular-physikalische Veränderungen mit ihr einhergehen. Eine zuverlässige Theorie des Mischkörpers, die ja das Fehlen solcher Komplikationen voraussetzt, hat die Aufgabe, solche sekundäre Erscheinungen zu erkennen und abzutrennen.

Mit Rücksicht auf diese Überlegungen muß die Theorie des Mischkörpers als eine physikalisch grundlegende betrachtet werden".

Auf Grund zweier Integralsätze, die das Raumintegral eines beliebigen Vektors durch ein Oberflächenintegral auszudrücken gestatten, worin das eine Mal die Tangentialkomponente, das andere Mal die Normalkomponente des Vektors eingeht, gelangt Wiener schließlich zu dem einfachen Ergebnis, daß der Mittelwert von Kraft, Polarisation und Energie in dem einheitlichen Körper, der den Mischkörper in seiner Wirkung auf das äußere Feld ersetzen soll, der gleiche bleibt, wie bei dem Mischkörper selbst.

Die Beziehungen zwischen dem elektrischen Kraft- und Verschiebungsvektor (letzterer von Wiener als „Polarisation" bezeichnet) sind dabei durch eine lineare Transformation gegeben, jedoch derart, daß es drei aufeinander senkrechte Richtungen gibt, für die die Richtungen der beiden Vektoren ineinander fallen. Die Größenverhältnisse der Vektoren in diesen drei ausgezeichneten Richtungen sind die drei Hauptdielektrizitätskonstanten.

In dem Fall, daß nur zwei Bestandteile vorliegen und daß die Mittelwerte des Kraft- und Verschiebungsvektors gleichgerichtet sind, erscheint die Lösung der Aufgabe bis auf eine noch fehlende Beziehung gegeben, die durch den Aufbau des Mischkörpers, insbesondere durch die Form der Bestandteile bedingt ist.

Wenn es auch nicht gelungen ist, diese Beziehung allgemein herzuleiten, so führt doch der Mittelwertsatz für die Energie als dritter Satz neben den Mittelwertsätzen für den Kraft- und Verschiebungsvektor wenigstens zu einer Begrenzung der möglichen Werte für die Dielektrizitätskonstante des einheitlichen Körpers, der den Mischkörper zu ersetzen vermag. Wiener gelangt auf diesem Wege zu der Formel:

$$\frac{1}{\varrho}\,\frac{\varepsilon - \varepsilon_u}{\varepsilon + u} = \text{const},$$

hierbei bedeutet ε und ϱ die Dielektrizitätskonstante und die Dichte des Körpers, ε_u be-

deutet die Dielektrizitätskonstante des Mittels und u eine Größe, deren Wert zwischen 0 und unendlich liegen kann.

Diese grundlegende Formel enthält, wie man sieht, die Ausgangsformel von Clausius-Mosotti in sich, wenn für die Dielektrizitätskonstante ε_u der Muttersubstanz der Wert 1 eingesetzt wird, also z. B. für den Äther, und wenn ferner für die Größe u, die jeden Wert in der Wienerschen Formel annehmen kann, der Wert 2 eingesetzt wird.

Allerdings hat schon Ketteler (54) die Lorenzsche Konstante „2“ durch eine allgemeine Konstante x ersetzt. Diese Konstante sollte aber Ketteler mehr dazu dienen, zu beweisen, daß die Lorenzsche Konstante 2 nicht den Beobachtungen entspricht. Sie spielt also hier mehr die Rolle einer empirischen Konstanten. Daß die Kettelerschen Betrachtungen im Grunde mit den Wienerschen gar nichts zu tun haben, geht daraus hervor, daß Ketteler in seiner theoretischen Optik (55) sagt:

„Wenn andererseits vor kurzem Lorenz in Kopenhagen und Lorentz in Arnheim aus völlig anderen Prinzipien einen theoretischen Ausdruck von der Form

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{\varrho}=\text{const}$$

abgeleitet haben, so läßt sich leicht dartun, daß derselbe mit unseren Annahmen geradezu unvereinbar ist“.

Im Gegensatz dazu steht die Wienersche Theorie auf dem Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie und enthält die Lorenz-Lorentzsche Formel als Spezialfall in sich.

Die Größe u in der Wienerschen Formel wächst um so mehr, je mehr die Grenzflächen der Körperchen den Kraftlinien parallel gestellt sind und kann daher nach Wiener als „Maß ihrer Durchlaßstellung“ aufgefaßt werden. Die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers wächst mit u bei sonst gleichbleibenden Umständen. Die im Nachstehenden beigegebene Tabelle I nach Wiener gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Anordnungen, für welche nach Wiener Mischformeln aufgestellt worden sind; sie enthält außer diesen Formeln die Wienersche Größe ε_u und den Formkoeffizienten u sowie den aus der Mischformel sich ergebenden expliziten Wert für die Dielektrizitätskonstante des einheitlichen Körpers ε_m, der das Aggregat bezüglich des äußeren Feldes zu ersetzen vermag.

Sind die Begrenzungsflächen der Bestandteile durchwegs zum Kraftvektor senkrecht gerichtet, d. h. für den Fall reiner Hintereinander-

Tabelle I (nach Wiener).

Nr.	Anordnung	ε_u	u	Mischformel (305)	Mischformel (Form 309)	Expliziter Wert von ε_m Form (317)
	Allgemeine Formel	ε_u	$2\varepsilon_u$	$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_2}{\varepsilon_m+u}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+u}$	$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_u}{\varepsilon_m+2\varepsilon_u}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_u}{\varepsilon_1+2\varepsilon_u}+\vartheta_2\cdot\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_u}{\varepsilon_2+2\varepsilon_u}$	$\varepsilon_m=\varepsilon_s\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2+u\varepsilon_p}{\varepsilon_1\varepsilon_2+u\varepsilon_s}$
I	Schichten ⊥ zu den Kraftlinien	0	0	$\frac{1}{\varepsilon}=\frac{\vartheta_1}{\varepsilon_1}+\frac{\vartheta_2}{\varepsilon_2}=\frac{1}{\varepsilon_s}$		$\varepsilon_m=\varepsilon_s$
II	Kreiszylinder (1) in (2), ⊥ zu den Kraftlinien .	$\frac{\varepsilon_2}{2}$	ε_2	$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_2}{\varepsilon_m+\varepsilon_2}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}$		$\varepsilon_m=\varepsilon_s\cdot\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_p}{\varepsilon_1+\varepsilon_s}$
III	Kugeln (1) in (2)	ε_2	$2\varepsilon_2$	$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_2}{\varepsilon_m+2\varepsilon_2}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+2\varepsilon_2}$		$\varepsilon_m=\varepsilon_s\cdot\frac{\varepsilon_1+2\varepsilon_p}{\varepsilon_1+2\varepsilon_s}$
IV	Kreiszylinder (2) in (1), ⊥ zu den Kraftlinien .	$\frac{\varepsilon_1}{2}$	ε_1	$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_2}{\varepsilon_m+\varepsilon_1}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{2\varepsilon_1}$; $\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_1}{\varepsilon_m+\varepsilon_1}=\vartheta_2\cdot\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}$		$\varepsilon_m=\varepsilon_s\cdot\frac{\varepsilon_2+\varepsilon_p}{\varepsilon_2+\varepsilon_s}$
V	Kugeln (2) in (1)	ε_1	$2\varepsilon_1$	$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_2}{\varepsilon_m+2\varepsilon_1}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{3\varepsilon_1}$; $\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_1}{\varepsilon_m+2\varepsilon_1}=\vartheta_2\cdot\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{\varepsilon_2+2\varepsilon_1}$		$\varepsilon_m=\varepsilon_s\cdot\frac{\varepsilon_2+2\varepsilon_p}{\varepsilon_2+2\varepsilon_s}$
VI	Schichten oder Stäbchen ∥ zu den Kraftlinien .	∞	∞	$\varepsilon_m=\vartheta_1\cdot\varepsilon_1+\vartheta_2\cdot\varepsilon_2=\varepsilon_p$		$\varepsilon_m=\varepsilon_p$

schaltung, so ergibt sich $u = 0$. Der entgegengesetzte Grenzfall, dadurch gekennzeichnet, daß alle Materialbegrenzungsflächen im Innern des Mischkörpers parallel zum Kraftfluß verlaufen, also reine Nebeneinanderschaltung, führt zu $u =$ unendlich. Bei isotropen Körpern ist u von der Gestalt der eingebetteten Teilchen abhängig und kann daher bei sonst gleichen Umständen die Bedeutung eines Formkoeffizienten annehmen, der z. B. für Kugelform gemäß der Poissonschen Theorie — mit den im Vorausgegangenen dargelegten Einschränkungen — für Äther als Muttersubstanz den Wert 2 hat. Es muß aber beachtet werden, daß die Wienersche Größe u sowohl bei Kugeln als auch bei jeder anderen Körperform überdies noch von der Annäherung der Teilchen aneinander sowie von der Gitterstruktur der Anordnung, falls eine solche regelmäßige Struktur vorhanden ist, abhängt und daher nur ceteris paribus als eine von der Teilchengestalt abhängige Größe angesehen werden darf.

Ein Fall, wo die hier geforderte Gleichheit der Nebenumstände so weit erfüllt zu sein scheint, daß die Wienersche Größe u als Formkoeffizient in Erscheinung tritt, ist das Ergebnis, das Wiener an einer Reihe von Alkoholen gewonnen hat. Er hat aus den Messungen der Brechungsexponenten und deren Abhängigkeit vom Druck die Werte u zurückgerechnet und gefunden, daß der Wert von u um so mehr von dem Werte 2 abweicht, die Form der Moleküle der normalen Alkohole sich also um so mehr von der Kugelgestalt entfernt, einer je höheren Stufe der Alkohol angehört. Dies ist in bester Übereinstimmung mit dem, was aus der Molekularformel der Alkohole zu erwarten war (110). Für ein Gemisch aus zwei Körpern, deren Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 und deren Raumanteil an der Mischung ϑ_1 und ϑ_2 sind, folgt aus Wieners Theorie, wenn wieder die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers mit ε_m bezeichnet wird, nach einiger Umformung

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_u}{\varepsilon_m + u} = \vartheta_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_u}{\varepsilon_1 + u} + \vartheta_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_u}{\varepsilon_2 + u}$$

oder, wenn $\frac{u}{2}$ gleich mit ε_u gesetzt wird,

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_u}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_u}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_u} + \vartheta_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_u}{\varepsilon_2 - 2\varepsilon_u}.$$

Diese Formel geht für $\varepsilon_u = 1$ in die Lorenz-Lorentzsche über, wobei aber nicht vergessen werden darf, daß die Wienersche Größe u der Ableitung gemäß keine konstante Größe ist, sondern im allgemeinen nicht bloß mit der Form der Anordnung, sondern auch mit ε_1 und ε_2, ϑ_1 und ϑ_2 sich ändert. Wenn bei isotroper Anordnung schließlich die Stellung der Teilchen keine Rolle mehr spielt und nur noch die Form der Anordnung und der Teilchen selbst von Einfluß auf u ist, kann u als Formkoeffizient bezeichnet werden.

Setzt man schließlich nach Wiener

$$u = f \cdot \varepsilon_u,$$

so ist die Größe f, von Wiener als Formzahl bezeichnet, bei hinreichend großem Abstand der eingebetteten Bestandteile nur noch von der Form dieser Bestandteile abhängig und nimmt z. B. bei der Kugelform den Wert 2 an. Schließlich zeigt Wiener, wie die allgemeine Formel für die Grenzfälle in jene einfacheren Gleichungen übergeht, welche er bereits früher in seinen Arbeiten über Schichten- und Stäbchen-Doppelbrechung behandelt hat, sowie in jene Formeln, die sich ergeben, wenn der eine der beiden Bestandteile in Form von Kreiszylindern oder Kugeln in den anderen eingebettet ist.

Tabelle II (nach Wiener).

Stoff	n_D Flüssigkeit (Beobachter)	Zugehörige Dichte der Flüssigkeit	n_D Dampf	u
Sauerstoff	1,2214 (Liveing und Dewar)	1,124 (— 181°)	1,000271 (Mascart)	2,20
			1,000272 (Lorenz	2,90
Schwefelwasserstoff	1.384 (Bleekrode)	0,91 (18,5°)	1,000623 (Mascart)	2,99
Schwefelkohlenstoff	1,6291	1,265 (18°)	1,001485 (Mascart)	2,33
			1,001478 (Lorenz)	2,28
Wasser	1,3332	0,9986 (18°)	1,000259 (Mascart)	2,73
			1,000249 (Lorenz)	2,02
Äthylalkohol	1,3625	0,791 (18°)	1,000885 (Mascart)	2,34
			1,000871 (Lorenz)	2,09
Benzol	1,503	0,881 (18°)	1,001823 (Mascart)	2,45
			1,001700 (Prytz)	1,71
Äthyläther	1,3542	0,7183 (17,1°)	1,001544 (Mascart)	2,43
			1,001521 (Lorenz	2,19

In der vorstehenden Tabelle II nach Wiener finden sich die Werte zusammengestellt, die sich für die Wienersche Größe u ergeben, wenn man diesen Wert aus Dichte und Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit und ihres Dampfes berechnet. Es ist dabei die Schwierigkeit hervorzuheben, die darin besteht, daß diese Größen meist von verschiedenen Beobachtern gemessen



sind und teilweise erheblich voneinander abweichen. Aus den gefundenen Werten von u ergäbe sich im allgemeinen eine ziemlich beträchtliche Abweichung von der Kugelgestalt, insbesondere bei solchen Molekeln, welche ihrer Zusammensetzung nach, wie Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, nicht gut kugelförmig nach außen wirken können.

Im Nachstehenden (Tab. III) ist noch die Reihe der aufeinander folgenden normalen Alkohole wiedergegeben (numerische Berechnung von E. Guenther). Es ist dabei die Konstitutionsformel unter Weglassung der H angedeutet, das Zeichen x bedeutet die Stellung des Hydroxyls:

Tabelle III (nach Wiener).

Stoff	Konstitution	u
Methylalkohol	C_x	3,08
Äthylalkohol	$C-C_x$	3,15
Norm. prim. Propylalkohol	$C-C-C_x$	3,23
Norm. prim. Butylalkohol	$C-C-C-C_x$	3,20

Der zunehmende Wert der Zahl u bedeutet nach Wiener zunehmende Abweichung der Gestalt der Molekel von der Kugelform. Dies stimmt gut mit der konstitutionell angenommenen Zunahme der Länge der Molekel überein. Die Abnahme von u für Butylalkohol gegenüber dem u des Propylalkohols legt den Gedanken nahe, daß bei zu lang werdenden Molekeln die Stöße Einknickungen und so wieder Annäherungen an die Kugelgestalt herbeiführen könnten. Es ist aber zweifelhaft, ob die Genauigkeit der Beobachtungen bereits derartige Spekulationen zuläßt (Tabelle III).

Die nicht normalen Alkohole liefern kleinere u als die zugehörigen normalen, ganz der Erwartung aus der Konstitutionsformel gemäß.

Hier sind ferner Arbeiten von Schülern O. Wieners anzuführen, die den Zusammenhang zwischen Dichte der Packung, Konstitution und mechanischer Beanspruchung einerseits und der Wienerschen Formzahl andererseits untersucht haben.

Außer der mehrfach herangezogenen (S. 122 ff.) experimentellen Untersuchung von E. Ficker (34) über die Dielektrizitätskonstante von Gemischen, der unter anderem Abweichungen von der Lorenz-Lorentzschen Formel feststellte, die die Fehlergrenze der Messungen entschieden überstiegen, prüfte Augustin (13) und E. Gerold (43) Dichte und Brechungsverhältnis des flüssigen Wasserstoffs und Stickstoffs bei Siedetemperatur. Die aus den Messungen zurückgerechnete Wienersche Größe u ergab sich zu

$$u = 2{,}00 \pm 0{,}02 \text{ für Wasserstoff und}$$
$$u = 2{,}12 \pm 0{,}04 \text{ für Stickstoff.}$$

E. Gerold findet für Stickstoff bei Siedetemperatur

$$u = 2{,}16 \pm 0{,}04,$$

u nimmt nach der violetten Seite des Spektrums hin zu, was Gerold in Beziehung zum Bohrschen Atommodell zu setzen sucht. Die beiden angeführten Untersuchungen ergeben somit im Gegensatze zu den Messungen an der Alkoholreihe, nach Wiener eine so gut wie vollkommen kugelförmige Gestalt der Wasserstoff- und Stickstoffmoleküle. F. Banneitz (15) untersuchte mit Hilfe einer von ihm ausgearbeiteten Resonanzmethode zur Messung von Kapazitäten die Dielektrizitätskonstante eines Mischkörpers, der aus senkrecht zu den Kraftlinien eingebetteten Zylindern bestand, und ermittelte hieraus die Wienersche Formzahl f. Für große Abstände der Zylinder untereinander ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung mit der Theorie; für dichtere Packungen aber ist die Abweichung der Formzahl größer, als zu erwarten war. Die Messungen von Banneitz zeigen daher einen wesentlichen Einfluß der Dichte der Packung auf die Formzahl, so daß man bei solchen dichten Packungen aus der Größe u einen eindeutigen Schluß auf die Gestalt der eingelagerten Teilchen allein, bzw. auf deren Abweichung von der Kugelgestalt im allgemeinen nicht wird ziehen können. Auch W. John (51) fand eine merkliche Abhängigkeit der Wienerschen Formkoeffizienten u vom Mischungsverhältnis der Bestandteile sowohl bei kugel- als auch bei würfelförmiger Gestalt der eingelagerten Teilchen. Besonders interessant ist die Feststellung von W. John (51), daß für eingelagerte Würfel bei denen zweifellos für weite Anordnungen ein Wert von u größer als 2 in Betracht kommt, für immer dichtere Anordnungen der Wert u immer kleiner wird und sich dem Grenzwerte $u = 2$ nähert, wenn die Packung so dicht wird, daß die eingelagerten Würfel mit ihren Kanten zusammenstoßen. Dies stimmt bestens überein mit dem Ergebnis, wonach die „räumliche Schachbrettanordnung" ebenso wie vollkommen irregulär isotropische Mischungen sich nach der logarithmischen Mischungsregel berechnen, welche, wie in dem vorliegenden Bericht gezeigt ist, für ein bestimmtes, ziemlich ausgedehntes Zahlenintervall numerisch mit der Formel von Lorenz-Lorentz weitgehend übereinstimmende Werte liefert.

Die logarithmische Mischungsregel.

Während O. Wiener, wie im Vorangegangenen geschildert, das Problem des Mischungskörpers in seiner allgemeinsten Gestalt formal erfaßt hat, haben die Arbeiten des Verfassers nur einen einzigen, allerdings theoretisch und experimentell bedeutsamen Spezialfall zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Von einem anderen Gebiete der stationären Strömung als O. Wiener, nämlich von der Elektrizitätsleitung in Metallen ausgehend, hatte Guertler (46) darauf hingewiesen, daß auch bei Abwesenheit aller sekundären Erscheinungen (Mischkristallbildung, chemische Verbindungen usw.), also bei Legierungen, die im festen Zustande ein reines mechanisches Gemenge ihrer Bestandteile bilden, nicht gleichzeitig Leitfähigkeit und Leitwiderstand des Aggregates nach der Newtonschen Mischungsregel berechnet werden kann. Diese an sich evidente Feststellung (46) erläuterte Guertler an dem Sonderfall der „räumlichen Schachbrett-Anordnung", die ein Aggregat gleicher Volumanteile beider Komponenten ($\vartheta_1 = \vartheta_2 = {}^1/_2$) darstellt. Diese „räumliche Schachbrett-Anordnung" ist im vorliegenden Zusammenhange dadurch bemerkenswert, daß sie beide Bestandteile vollkommen gleichberechtigt enthält. Man kann insbesondere ebensogut sagen, daß dabei der Bestandteil eins in Bestandteil zwei eingesprengt ist, wie umgekehrt und die Begrenzungen der einzelnen Bestandteile bevorzugen keine einzelne Richtung. Für die „räumliche Schachbrett-Anordnung" hat Verf. im Jahre 1909 einen Weg angegeben, um in erster Näherung den Wert des Aggregatwiderstandes im Innern des Gebietes zwischen dem arithmetischen und dem harmonischen Mittel zu berechnen (64). Ersteres ergäbe sich, wie man unmittelbar sieht, aus der Newtonschen Mischungsformel bei Anwendung auf die Widerstände, letzteres bei Anwendung der gleichen Formel auf die Leitfähigkeit der Bestandteile. Das Ergebnis dieser Rechnung zeigte durchaus befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen Matthiessens an den Legierungen von Zinn, Zink, Blei und Cadmium, welche reine Gemenge darstellen. Es hat dann C. Benedicks (17) die interessante Bemerkung hinzugefügt, daß für den Fall einer zweidimensionalen Schachbrett-Anordnung der Aggregatwiderstand (und auch die Leitfähigkeit) sich als das geometrische Mittel aus den entsprechenden Werten der Bestandteile ergibt. Letzteres liegt bekanntlich zwischen dem arithmetischen und dem harmonischen Mittel zweier beliebiger Zahlen. Verf. hat dann (1918) gezeigt, daß die für einen isotrop gleichberechtigten Mischkörper dort gemachte Überlegung sich auf ein vollkommen regelloses Gemisch übertragen läßt, vorausgesetzt, daß die „Korngröße" der Bestandteile klein gegenüber der Gesamtgröße des Aggregates ist (62). Dieser Nachweis ruht auf der Anwendung eines Satzes, den zuerst Rayleigh ausgesprochen hat und der im wesentlichen besagt, daß durch Einfügung einer Schar nichtleitender Flächen der Widerstand eines körperlichen Leiters nur vergrößert, durch Einsetzen einer Schar unendlich leitender Zwischenflächen dagegen nur verringert werden kann. Von diesem Satz wurde durch den Verf. Gebrauch gemacht, in der Weise, daß die Korngröße zwar als klein gegenüber dem Volumen des Gesamtaggregates, aber groß gegenüber dem äquidistanten Abstande, der für die Betrachtung eingeführten nichtleitenden bzw. unendlich leitenden Zwischenschichten angenommen wurde. Dadurch erscheint der im Eingang dieses Absatzes hervorgehobene Spezialfall der isotrop gleichberechtigten oder vollkommen ungeordneten Anordnung definiert und dadurch erhält die Frage nach dem Werte des Aggregatwiderstandes bzw. der Aggregatleitfähigkeit eines derartig aufgebauten Mischkörpers einen bestimmten eindeutigen Sinn.

Nachdem Verf. bereits 1918 an einem Spezialfall zeigen konnte, daß der vorerwähnte Rayleighsche Satz in infinitesimaler Anwendung weit engere Grenzen anzugeben gestattet, als sie u.a. von Guertler durch das arithmetische und durch das harmonische Mittel angegeben waren, hat er (1924) diese Methode auf eine größere Anzahl von Partikelgestalten und auf verschiedene Raumgitteranordnungen angewendet (59). Die gesuchte Funktion, die den Widerstand bzw. die Leitfähigkeit des Aggregates in dem vorliegenden Spezialfalle der vollkommen ungeordneten Anordnung liefert, muß innerhalb der so gewonnenen engen Schrankenwerte liegen. Es zeigt sich, daß die Funktion

$$w = w_1^{\vartheta_1} \cdot w_2^{\vartheta_2} \quad \text{oder} \quad \lg w = \vartheta_1 \lg w_1 + \vartheta_2 \lg w_2$$

dieser Anforderung genügt, indem ihre Werte entlang dem ganzen Mischungsintervall von 0—100 Prozent ($\vartheta_1 = 0$ bis $\vartheta_1 = 1$) innerhalb des Schrankenintervalls, und zwar weitgehend in der Mitte desselben liegen.

Für zweidimensionale Aggregate bedeuten dabei ϑ_1 und ϑ_2 unmittelbar die wirklichen Raumanteile der beiden Bestandteile an dem binären Mischkörper; für dreidimensionale Aggregate sind es die vom Verf. als „reduzierte Raumanteile" bezeichneten Größen.

Auf Anregung Wieners hat es Verf. unternommen (60), die von einem Schüler Wieners, E. Ficker, experimentell gemessenen Werte an künstlich aufgebauten Dielektrika daraufhin

zu untersuchen, ob sich dieselben den für die elektrische Leitfähigkeit metallisch leitender Mischkörper gewonnenen Ergebnissen einordnen. Es zeigte sich hierbei die erwartete Analogie zwischen Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante künstlich aufgebauter Mischkörper im vollen Umfange bestätigt innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Messungen.

Die von E. Ficker auf Veranlassung von O. Wiener gemessenen Werte erfuhren dabei eine Bestätigung insofern, als sie sehr gut innerhalb der neuen, vom Verf. aufgestellten engen Schranken liegen, wo diese bestimmt sind.

Die vom Verf. aufgestellte „allgemeine Widerstandsfunktion" (59) (logarithmische Mischungsregel) für zwei- bzw. dreidimensionale Aggregate steht mit den von Ficker gefundenen Werten ausnahmslos im Einklang.

Schließlich wurde die „logarithmische Mischungsregel" für die Berechnung des Brechungsverhältnisses binärer Gemische erprobt. Setzt man nämlich

$$\varepsilon = n^2,$$

wo n das Brechungsverhältnis bezeichnet, so folgt auch

$$\lg n = \vartheta_1 \lg n_1 + \vartheta_2 \lg n_2.$$

Die Untersuchung des vorhandenen Messungsmaterials über das Brechungsverhältnis von binären Gemischen hat bereits zu dem Ergebnis geführt, daß die logarithmische Mischungsformel im allgemeinen, d. h. wenn auch hier wieder keine sekundären Erscheinungen (Volumkontraktion, Verbindungsbildung usw.) auftreten, sehr weitgehend erfüllt ist. Entsprechend der weitaus größeren Genauigkeit, mit der Messungen des Brechungsverhältnisses ausgeführt werden können, läßt sich auch die Übereinstimmung der experimentellen mit den nach der logarithmischen Mischungsregel errechneten Werte um etwa eine Zehnerpotenz weiter verfolgen, als dies für die Dielektrizitätskonstante künstlicher Mischkörper der Fall ist (58).

Die logarithmische Mischungsregel hat eine wesentliche Eigenschaft, die keiner anderen bisher aufgestellten Mischungsregel zukommt: sie drückt reziproke Materialkonstanten des Mischkörpers, z. B. Widerstand-Leitfähigkeit, in identisch gleicher Form aus. Sie allein liefert daher auch numerisch identische Werte für die die Eigenschaften des Mischkörpers charakterisierenden Größen, gleichgültig, ob man die Formel zur Berechnung der betreffenden Größe selbst oder ihres Reziprokums anwendet.

Gerade diese Eigenschaft aber wird man von einer Mischformel zur Berechnung des Brechungsindex fordern müssen, wenn man an die Bedeutung desselben als Verhältnis zweier Fortpflanzungsgeschwindigkeiten denkt. Zumindesten ist kein Grund ersichtlich, weshalb für dieses Verhältnis — in der ursprünglichen Weise aufgefaßt — ein anderes Gesetz bei Berechnung des Mischungswertes obwalten sollte als für das Reziprokum, das dieselben beiden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten — lediglich in umgekehrter Reihenfolge — miteinander ins Verhältnis setzt.

Auf das Ergebnis der Verwendung der logarithmischen Mischungsregel zur Berechnung des Brechungsverhältnisses von Gemischen wird noch später im einzelnen zurückzukommen sein. Hier sei nur angeführt, daß sich bei Vorhandensein einer Volumkontraktion gegenüber der logarithmischen Mischungsregel eine Abweichung ergibt, so zwar, daß die Größe der Volumkontraktion mit beträchtlicher Genauigkeit daraus ausgewertet werden kann. Untersuchungen betreffend die Anwendung der logarithmischen Mischungsformel auf die Wärmeleitfähigkeit und die Permeabilität von Mischkörpern sind im Gange.

II.

Vergleichende Untersuchung der bisher für den Mischkörper aufgestellten Formeln.

Allgemeines.

Die Tatsache, daß zur Berechnung von Widerstand, Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Brechungsverhältnis von Mischkörpern lange Zeit hindurch und bis heute mehrere miteinander nicht in Einklang zu bringende Formeln nebeneinander Verwendung fanden, und jede derselben sich innerhalb eines gewissen Gebietes zur Darstellung der experimentellen Werte als brauchbar erwies, macht eine vergleichende Untersuchung der Ergebnisse, zu denen diese Formeln führen, erwünscht.

Dieser Vergleich wird übersichtlich und anschaulich darstellbar, wenn wir uns zunächst auf die Betrachtung von Mischkörpern beschränken, die aus gleichen Raumanteilen der beiden Bestandteile aufgebaut sind.

Der Veranlassung dieser Zusammenstellung entsprechend, soll im folgenden insbesondere immer von der Dielektrizitätskonstante die Rede sein; es sei aber besonders angemerkt, daß die Untersuchung und ihre Ergebnisse mutatis mutandis auch für die elektrische Leitfähigkeit, den elektrischen Leitungswiderstand usw. eines Mischkörpers anwendbar sind.

Die Dielektrizitätskonstante eines Mischkörpers ε wird außer ihrer Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung des Aufbaus jedenfalls eine Funktion der Dielektrizitätskonstante ε_1 und ε_2 der beiden Bestandteile sein. Wir wählen nun für unsere Untersuchung den Weg, daß wir

fragen, welche Wertepaare ε_1 und ε_2 gemäß der verschiedenen, in Betracht kommenden Formeln zu ein und demselben gleichen Wert ε führen.

Parallel- und Reihen-Schaltung.

Wir gehen von den beiden Extremfällen des Mischkörpers aus: reine Parallel- und reine

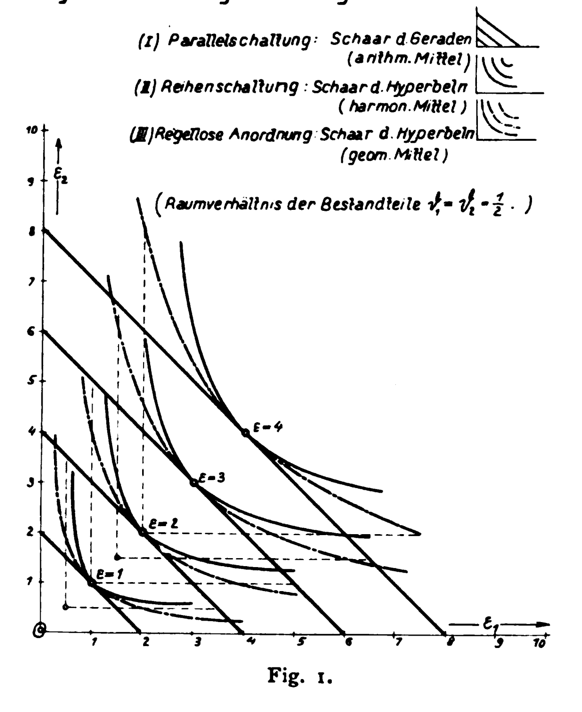


Fig. 1.

Reihenschaltung. Parallelschaltung ergibt für die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers,

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2),$$

das arithmetische Mittel. Reihenschaltung dagegen liefert:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2}\right),$$

das harmonische Mittel aus der Dielektrizitätskonstante der Bestandteile. Trägt man ε_1 und ε_2 als Bezugsgrößen x und y in ein ebenes Bezugssystem ein und faßt man $\varepsilon = 2c$ als Parameter auf, so ergibt Parallelschaltung die Schar der Geraden

$$x + y = 4c,$$

Reihenschaltung eine Schar gleichseitiger Hyperbeln

$$xy = cx + cy \quad \text{oder} \quad (x - c)(y - c) = c^2,$$

deren Asymptoten mit den Bezugsachsen parallel laufen im Abstande gleich dem Parameter c.

Für $x = y$ ist jedes Individuum der Geradenschar Tangente an das entsprechende Individuum der Hyperbelschar, entsprechend dem Umstand, daß bei kleinen Unterschieden zwischen ε_1 und ε_2 auch der Unterschied des Einflusses von Nebeneinanderschaltung und Reihenschaltung klein wird (vgl. Fig 1).

Die regellose Anordnung.

Die logarithmische Mischungsregel, die vom Verfasser für regellose und solche regelmäßige isotrope Aggregate gegeben wurde, bei denen beide Bestandteile gleichberechtigt auftreten:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^{\vartheta_1} \cdot \varepsilon_2^{\vartheta_2}$$

liefert für

$$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{1}{2}$$

als Wert für die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2},$$

also das geometrische Mittel aus den Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile. Wenden wir die eben gebrauchte analytische Darstellung an, um die Wertpaare ε_1 und ε_2 zusammenzufassen, welche die gleiche Dielektrizitätskonstante ε des Mischkörpers liefern, so erhalten wir die Schar der gleichseitigen Hyperbeln

$$xy = 4c^2,$$

deren Asymptoten mit den Bezugsachsen zusammenfallen, also die Boyle-Mariottesche Hyperbelschar.

Man sieht unmittelbar, daß alle diese 3 Kurvenscharen das von Wiener hervorgehobene Proportionalitätspostulat streng erfüllen, wonach die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers den m-fachen Wert annimmt, wenn man die Dielektrizitätskonstanten der beiden Bestandteile ver-m-facht.

Denn sowohl für $x + y = 4c$
als auch für $xy = c(x + y)$
und für $xy = 4c^2$

wächst c und somit auch $\varepsilon = 2c$ proportional bei proportionalem Wachstum des Maßstabes von x und y.

Jeder andere gesetzmäßige Aufbau des Mischkörpers gleicher Raumanteile als eine der bisher untersuchten 3 Anordnungen muß eine neue Kurvenschar liefern, die gleichfalls der Wienerschen „Forderung der Proportionalität" genügt (109).

Die Formel von Lorenz-Lorentz.

Wir wollen nun zunächst die Formel von Lorenz-Lorentz nach dieser Betrachtungsweise



einer Prüfung unterziehen. Auch die Formel von Lorenz-Lorentz

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \vartheta_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} + \vartheta_2 \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}$$

liefert als Ort gleicher Dielektrizitätskonstanten ε des Mischkörpers eine Schar von Hyperbeln. Nach ε aufgelöst erhält man nämlich für $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{1}{2}$ den Ausdruck:

$$\frac{\varepsilon}{2} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 4} \quad \text{oder} \quad c = \frac{xy + x + y}{x + y + 4}.$$

Diese Gleichung läßt sich auch schreiben

$$(x + (1 - c)) \cdot [y + (1 - c)] - (1 + c)^2 = 0.$$

Daß diese Hyperbelschar mit keiner der drei bisher aufgezeigten Hyperbelscharen übereinstimmt, ist natürlich kein Kriterium gegen die Anwendbarkeit der Formel von Lorenz-Lorentz überhaupt. Daß sie nicht für beliebige Anordnungen gelten kann, ist a priori klar, da sie sicher weder für den Extremfall der Neben- noch für den der Hintereinanderschaltung Geltung hat. Die Formel von Lorenz-Lorentz könnte aber an sich trotzdem für irgendeine bestimmte Anordnung, z. B. etwa für Kugeln in tesseraler Raumgitteranordnung oder für eine andere Struktur Geltung haben, vorausgesetzt nur, daß die Wienersche Proportionalitätsforderung erfüllt ist. Diese Forderung jedoch ist, wie man unmittelbar der Gleichung der Hyperbelschar oder auch der Fig. 2 entnimmt, nicht erfüllt. Im Diagramm ist die Schar der Lorenz-Hyperbeln (ausgezogen) zugleich mit der Schar der Hyperbeln, die sich aus der logarithmischen Mischungsregel ergeben (strichpunktiert), eingezeichnet. Da nun beide Scharen ein Deckelement haben und die Schar der Boyle-Mariotteschen Hyperbeln der Proportionalitätsforderung genügt, so tut es die Schar der Lorenz-Hyperbeln sicher nicht. Auf diesen grundsätzlichen Mangel der Formel von Lorenz-Lorentz hat Wiener hingewiesen (109).

Es ist nun aber recht interessant, die Schar der Lorenzhyperbeln mit der Schar der Hyperbeln für regellose Anordnung (logarithmische Mischungsregel) im einzelnen zu vergleichen: Die Lorenz-Kurven unterhalb der Hyperbel $\sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} = 2$, d. h. für $c < 1$, liegen längs ihres ganzen Verlaufs unterhalb der entsprechenden Kurven für regellose Anordnung. In dem Gebiete $\sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} < 2$ liefert die Formel von Lorenz-Lorentz somit größere Werte für die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers als die logarithmische Mischungsregel. Im Gebiete $\sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} > 2$, d. h. $c > 1$ dagegen verlaufen die Lorenz-Hyperbeln durchaus oberhalb der zugehörigen Hyperbeln gemäß der logarithmischen Mischungsregel. Somit liefert die Regel von Lorenz-Lorentz im Gebiete $\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} > 2$ durchwegs kleinere Werte für die Dielektrizitätskonstante ε bei gegebenen Werten ε_1 und ε_2 der Bestandteile, als die logarithmische Mischungsregel.

Vergleich der Ergebnisse der Formel von Lorenz-Lorentz: $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \vartheta_1 \frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2} + \vartheta_2 \frac{\varepsilon_2-1}{\varepsilon_2+2}$ mit den Ergebnissen für regellose Anordnung nach der logarith. Mischungsregel: $\varepsilon = \varepsilon_1^{\vartheta_1} \cdot \varepsilon_2^{\vartheta_2}$ (Raumverh. d. Bestandt. $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{1}{2}$.)

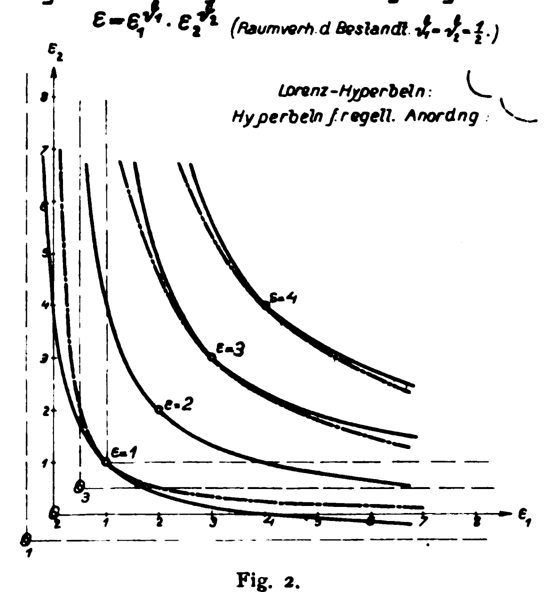


Fig. 2.

Für den Grenzfall $\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} = 2$, d. h. für $c = 1$ schließlich, fällt die Kurve nach Lorenz-Lorentz mit der nach der logarithmischen Mischungsregel sich ergebenden längs ihres ganzen Verlaufes exakt zusammen.

Dies erklärt die gute Brauchbarkeit der Formel von Lorenz-Lorentz z. B. für die Berechnung der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsverhältnisses vieler binärer Gemische als empirische Näherungsformel.

Für sehr viele Gemische liegt der Wert des Produktes der beiden Brechungsverhältnisse der Bestandteile $n_1 n_2 = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}$ bei dem Wert 2 oder in einiger Nachbarschaft desselben; es gibt z. B. Wasser $n_1 = \frac{4}{3}$ und Pyridin $n_2 = \frac{3}{2}$ den Wert $n_1 n_2 = 2$. Man wird daher nicht erstaunt sein, daß für regellose binäre Gemische innerhalb des Bereiches etwa

$$1 < n_1 n_2 < 3,$$

das die große Mehrzahl der praktisch untersuchten Fälle einschließt, die Regel von Lorenz-Lorentz zu durchaus brauchbaren, mit der Erfahrung in guter Näherung stehenden Werten geführt hat, namentlich dann, wenn außerdem der Quotient $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ nicht zu weit von der Einheit entfernt liegt. Die Abweichung zwischen einer Lorenz-Hyperbel und der zugehörigen Hyperbel nach der logarithmischen Mischungsregel wächst ja, wie auch Diagramm (Fig. 2) anschaulich zeigt, für gleiches Produkt $\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2$ mit der Abweichung des Quotienten $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ von der Einheit.

Das Ergebnis der Prüfung der Formel von Lorenz-Lorentz läßt sich zusammenfassen wie folgt:

I. Die Schar der Lorenz-Hyperbeln erfüllt im allgemeinen das Wienersche Proportionalitätspostulat nicht; sie vermag daher überhaupt keine mögliche Mischkörperstruktur exakt zu beschreiben.

II. Für einen bestimmten Parameter, nämlich für $c = 1$ entsprechend $\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} = 2$ fällt die Lorenz-Hyperbel mit der Hyperbel, die sich nach der logarithmischen Mischungsregel ergibt, längs ihres ganzen Verlaufes exakt zusammen.

In der Umgebung des Wertes $\sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} = 2$ ist die Abweichung der Formel von Lorenz-Lorentz namentlich für Werte $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$, die nicht zu stark von der Einheit abweichen, sehr gering. Damit ist das Gebiet umschrieben, innerhalb dessen die Lorenz-Lorentzsche Formel die Eigenschaften regellos aufgebauter binärer Mischkörper mit brauchbarer Annäherung beschreibt.

Die Formel von Wiener, angewendet auf Mischkörper aus zwei Bestandteilen mit gleichem Raumanteil.

Die Wienersche Mischungsformel

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_u}{\varepsilon + 2\varepsilon_u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_u}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_u} + \vartheta_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_u}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_u}$$

gibt für $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{1}{2}$

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_u}{\varepsilon + 2\varepsilon_u} = \frac{1}{2} \cdot \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_u\varepsilon_1 + \varepsilon_u\varepsilon_2 - 4\varepsilon_u^2}{\varepsilon_1\varepsilon_2 + 2\varepsilon_u\varepsilon_1 + 2\varepsilon_u\varepsilon_2 + 4\varepsilon_u^2}$$

und

$$\varepsilon = 2 \cdot \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_u\varepsilon_1 + \varepsilon_u\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 4\varepsilon_u}.$$

Trägt man die DK der beiden Bestandteile ε_1 und ε_2 des Mischkörpers wieder als rechtwinklige Bezugsgrößen auf $\varepsilon_1 = x, \varepsilon_2 = y$, so liefert die obige Gleichung eine Kurvenschar mit dem Parameter $c = \frac{\varepsilon}{2}$, wobei aber in der Wienerschen Gleichung im Gegensatz zu der Formel von Lorenz-Lorentz noch eine vorläufig unbestimmte Größe vorkommt, nämlich ε_u, die wir im Folgenden für den Augenblick mit z bezeichnen wollen. Diese Buchstaben eingesetzt, erhält man

$$cx + cy + 4cz = xy + zx + zy$$

oder

$$[x + (z - c)] \cdot [y + (z - c)] - (z + c)^2 = 0.$$

Man sieht: Auch die Wienersche Formel liefert für Gemische gleicher Raumanteile gleichseitige Hyperbeln; es besteht aber der Unterschied, daß man an Stelle jeder einzelnen Kurve der Lorenz-Schar ein ganzes Büschel von Hyperbeln erhält, entsprechend den unendlichen vielen möglichen Werten von $z = 0$ bis $z = \infty$. Alle Hyperbeln eines aus der Büschelschar herausgegriffenen Büschels sind dadurch gekennzeichnet, daß sie einen gemeinsamen Berührungspunkt mit den Koordinaten $x = y$ haben. Für beliebige c, also für jedes einzelne Hyperbelbüschel gilt:

1. für $z = 0$ erhält man

$$(x - c)(y - c) - c^2 = 0.$$

Das ist die Hyperbel der Hintereinanderschaltung.

2. für $z = \infty$ nach vorhergehender Division der ganzen Gleichung durch z

$$x + y - 4c = 0.$$

Das ist die Gerade (degenerierte Hyperbel) der Nebeneinanderschaltung.

Dies sind die beiden äußeren Begrenzungskurven jedes Büschels; die Fläche zwischen den beiden Grenzkurven wird von den Hyperbeln des Büschels erfüllt.

Im Innern jedes Büschels ist enthalten:

3. für $z = c$

$$xy - 4c^2 = 0,$$

also die Hyperbel, die aus der logarithmischen Mischungsregel folgt.

4. für $z = 1$

$$[x + (1 - c)] \cdot [y + (1 - c)] - (1 + c)^2 = 0$$

also die Lorenzsche Hyperbel. Dies ist ja übrigens selbstverständlich, da eben für $\varepsilon_u = z = 1$ die Wienersche Formel in die Lorenz-Lorentzsche übergeht.

Wir erhalten also zunächst das wichtige Ergebnis: Während die Formel von Lorenz-Lorentz mit der logarithmischen Mischungsformel im allgemeinen unvereinbare Ergebnisse liefert, enthält die Wienersche Formel die ganze Schar der aus der logarithmischen

Mischungsregel sich ergebenden Hyperbeln exakt in sich.

Da ferner das Wienersche Hyperbelbüschel das Gebiet zwischen den beiden Grenzkurven für Reihen- und Parallelschaltung dicht erfüllt, die DK eines beliebig aufgebauten Mischkörpers ε

Das Wiener'sche Hyperbel-Büschel für Mischkörper mit der Dielektr.-Konst. ε = 1.

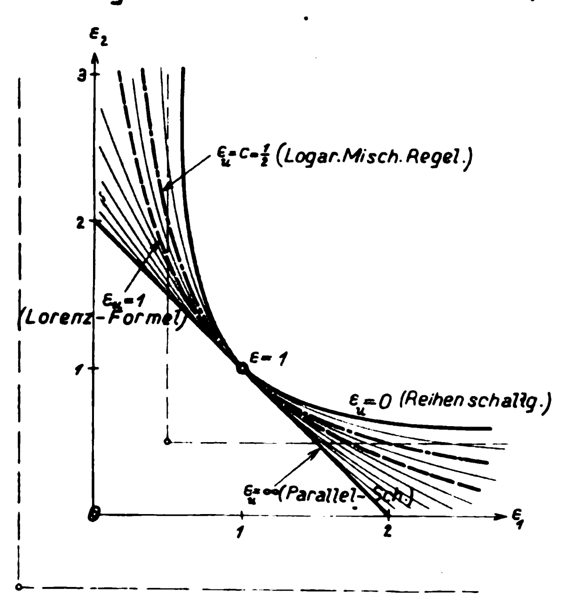


Fig. 3.

aber innerhalb dieser Schranken liegen muß, ergibt sich, daß die Wienersche Formel dem Wertegebiet nach jeder möglichen Aggregatanordnung gerecht zu werden vermag (Fig. 3).

Von besonderer Fruchtbarkeit ist nun die Untersuchung der durch die Wienersche Formel definierten Hyperbelbüschel auf die schon wiederholt hervorgehobene „Proportionalitätsforderung" hin.

Während die Schar der Lorenzhyperbeln, wie wir gesehen haben, der Proportionalitätsforderung offenbar nicht genügt, für große Werte des Verhältnisses sie sogar gröblich verletzt, wie an späterer Stelle noch zahlenmäßig betrachtet wird, liefern die Wienerschen Büschel ohne weiteres gleich drei Scharen von Hyperbeln, die der Proportionalitätsforderung genügen, d. h., die sich also auf eine einzige Kurve durch Verkleinerung des Koordinatenmaßstabes zusammenziehen lassen.

Es ist dies: erstens die Schar der Geraden (gleichzeitig Hyperbeln mit der Asymptotenentfernung vom Ursprung $= \infty$), die den Fall der Nebeneinanderschaltung kennzeichnen.

zweitens die Schar der Hyperbeln (Entfernung des Asymptoten-Schnittpunktes vom Ursprung gleich der halben Scheiteldistanz), die den Fall der Reihenschaltung kennzeichnen,

drittens: die Schar der Hyperbeln (Entfernung des Asymptotenschnittpunktes vom Ursprung $= 0$), die den Fall der regellosen Anordnung der Gemischpartikel kennzeichnen, entsprechend der logarithmischen Mischungsregel.

Es fragt sich nun, ob die herausgegriffenen drei Scharen die einzigen innerhalb der Wienerschen Büschel sind, für die die Proportionalitätsforderung erfüllt ist. Selbst wenn dies der Fall wäre, so wäre der Fortschritt, den die Formel von Wiener gegenüber der von Lorenz bedeutet, welche der Proportionalitätsforderung gar nicht genügt, ein gewaltiger; sie umspannte dann zumindest die beiden Grenzfälle sowie auch den Fall regelloser Anordnung exakt.

Daß die Wienersche Formel die beiden Grenzfälle deckt, ist schon von ihrem Urheber hervorgehoben worden. Daß sie aber auch den Fall der regellosen Anordnung in gleicher Weise in sich begreift, konnte damals noch nicht in Erscheinung treten, da die logarithmische Mischungsregel noch nicht bekannt war. Wie nahe aber Wiener schon 1912 auch an dieses Ergebnis herangekommen war, geht aus der Betrachtung der von dem genannten Forscher in seiner „Theorie des Mischkörpers" auf S. 583 mitgeteilten Tabelle hervor, die hier auszugsweise wiederholt werden muß (Tabelle IV).

Tabelle IV (nach Wiener).

Anordnung	ε_u	Mischformel
Allgemeine Formel	ε_u	$\frac{\varepsilon - \varepsilon_u}{\varepsilon + 2\varepsilon_u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_u}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_u} + \vartheta_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_u}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_u}$
Schichten ⊥ zu den Kraftlinien	0	$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\vartheta_1}{\varepsilon_1} + \frac{\vartheta_2}{\varepsilon_2}$
Kreiszylinder (1) in (2) ⊥ zu den Kraftlinien . .	$\frac{\varepsilon_2}{2}$	$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + \varepsilon_2} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$
Kreiszylinder (2) in (1) ⊥ zu den Kraftlinien . .	$\frac{\varepsilon_1}{2}$	$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + \varepsilon_1} = \vartheta_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$
Schichten ‖ zu den Kraftlinien	∞	$\varepsilon = \vartheta_1 \varepsilon_1 + \vartheta_2 \varepsilon_2$

Wiener gibt somit für die Größe ε_u, die wir bei der Kurvenbetrachtung vorübergehend mit z bezeichnet hatten, an: für den Fall von Kreiszylindern, deren Achsen zum Kraftfluß senkrecht verlaufen:

$$z = \varepsilon_u = \frac{\varepsilon_2}{2}, \text{ wenn Bestandteil (1) in (2)}$$

und

$$z = \varepsilon_u = \frac{\varepsilon_1}{2}, \text{ wenn Bestandteil (2) in (1)}$$

eingesprengt ist.

Für einen Mischkörper, in welchem ohne Bevorzugung des einen Bestandteiles vor dem anderen sowohl (1) in (2) als auch (2) in (1) eingesprengt erscheint, muß sich auch ein Wert

$$\frac{\varepsilon_1}{2} < \varepsilon_u < \frac{\varepsilon_2}{2}$$

ergeben. (Wenn die D.K. des zweiten Bestandteiles als die größere gedacht ist.)

Nun bleibt aber, mag $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ so klein sein, wie immer, ohne Rücksicht auf die Struktur des Mischkörpers:

$$\frac{\varepsilon_1}{2} < \frac{\varepsilon}{2} < \frac{\varepsilon_2}{2}.$$

Im Vorausgehenden ist aber gezeigt, daß $z = c$, das heißt: $\varepsilon_u = \frac{\varepsilon}{2}$, gerade jene Hyperbeln aus den Wienerschen Büscheln heraussondert, die sich nach der logarithmischen Mischungsregel, d. h. für regellose und keinen der beiden Bestandteile bevorzugende Strukturen ergeben.

Es gibt nun aber tatsächlich nicht nur drei, sondern unendlich viele Scharen von Hyperbeln, die man aus den Wienerschen Büscheln so heraussondern kann, daß für alle Hyperbeln einer Schar der Proportionalitätsforderung strenge genügt wird. Man erfaßt alle diese Scharen mit einem Schlage, wenn man setzt:

$$\varepsilon_u = u \cdot \frac{\varepsilon}{2}$$

oder in der Bezeichnungsweise der analytischen Betrachtung (siehe Diagramm, Fig. 3 und 4)

$$z = u \cdot c.$$

Für $\varepsilon = 1$ wird $u = 2\varepsilon_u$; für $\varepsilon = 1$ wird somit die Größe u identisch gleich dem Wienerschen u.

Durch diese Einsetzung geht nämlich die Wienersche Formel, angewendet auf Gemische gleicher Raumanteile, über in

$$\Big[x + c(u-1)\Big] \cdot \Big[y + c(u-1)\Big] - c^2(u+1)^2 = 0.$$

Jeder Wert u von 0 bis ∞ gibt eine Hyperbelschar mit dem Parameter c.

Daß nun alle diese Scharen, und zwar jede für sich, der Proportionalitätsforderung strenge genügen, ersieht man ohne weiteres auf folgende Weise:

Die Scheitelpunkte der Hyperbeln einer solchen Schar sind gekennzeichnet durch:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon, \text{ also } x = y = 2c.$$

Einsetzen dieser Werte in die Gleichung ergibt:

$$(u+1)^2 \cdot c^2 = (u+1)^2 \cdot c^2;$$

sie wird also identisch erfüllt.

Die Asymptotenachsen haben beide von den zu ihnen parallelen Bezugsachsen den gleichen Abstand $c\,(u-1)$. Wird also x und y proportional verändert (vergrößert oder verkleinert), so ändert sich nicht nur die Scheitelkoordinate $2c$ im gleichen Verhältnis, sondern auch die Asymptotendistanz $c\,(u-1)$, d. h. die durch proportionale Deformation der Koordinaten entstandene neue Hyperbel hat mit einer jeweils anderen der gleichen Schar nicht bloß gleichen Scheitel, sondern auch gleiche Asymptoten und fällt somit vollkommen mit ihr zusammen.

1. $u = 0$ liefert $z = 0$, somit die Hyperbeln der Hintereinanderschaltung;

2. $u = \infty$ liefert $z = \infty$, somit die Geradenschar der Parallelschaltung;

3. $u = 1$ liefert $z = c$, die Hyperbeln entsprechend der logarithmischen Mischungsregel.

Die schon vor Aufstellung der allgemeinen Lösung früher ins Auge gefaßten drei Scharen von Hyperbeln, die der Proportionalitätsforderung entsprechen, sind also nicht bloß in der allgemeinen Lösung enthalten, sondern nehmen auch eine bestimmte Ausnahmestellung ein; sie bilden eine Gruppe mit der Gruppeneigenschaft, daß man durch Vertauschung von u mit $\frac{1}{u}$ stets wieder eine Kurve der Gruppe erhält.

4. Zahlenmäßiges Beispiel für einen der anderen Fälle.

Wir wollen zuletzt noch einen Fall eines Mischkörpers mit bestimmtem regelmäßigen Aufbau untersuchen, der weder dem Grenzfall der Parallelschaltung noch dem der Reihenschaltung entspricht, der aber auch nicht in der Weise zwischen beiden liegt, wie der vollkommen regellose oder der „gleichberechtigte" Aufbau. Als Beispiel greifen wir $u = 2$ heraus, d. h. die Anordnung der Bestandteile im Aggregat soll näher der Parallelschaltung liegen als der Hintereinanderschaltung (Fig. 4).



Die Schaar der Mischkörper vom „Durchlass“ u = 2 innerhalb der Wiener'schen Büschel.

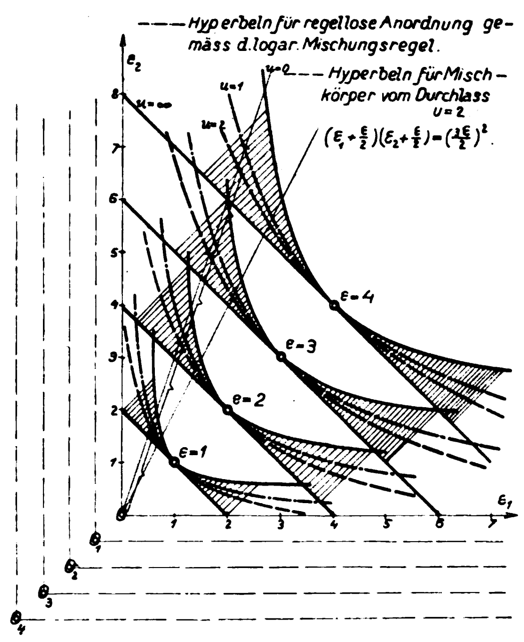


Fig. 4.

Die Gleichung der Hyperbelschar lautet für $u = 2$

$$(x + c)(y + c) - 9c^2 = 0.$$

Wir setzen nun nacheinander einige Werte für c $\left(\text{oder } \frac{\varepsilon}{2}\right)$ ein, um einzelne Hyperbeln der betrachteten Schar herauszugreifen.

$$c = 1/2 \text{ (oder } \varepsilon = 1)$$

liefert:

$$(x + 1/2)(y + 1/2) - \frac{9}{4} = 0.$$

Das ist zufällig eine Lorenz-Hyperbel, und zwar gerade die im vorausgegangenen Diagramm (Fig. 3) gezeichnete. Die dieser Hyperbel nach der Proportionalitätsforderung zugeordneten anderen Hyperbeln der Schar sind nun freilich keine Lorenz-Hyperbeln; wir schreiben einige davon an, die auch im nächsten Diagramm (Fig. 4) eingezeichnet sind:

$$c = 1 \text{ (oder } \varepsilon = 2)$$

liefert:

$$(x + 1)(y + 1) - 9 = 0.$$

Das ist offensichtlich keine Lorenz-Hyperbel mehr, denn die Lorenz-Hyperbel für $\varepsilon = 2$ lautet, wie wir gesehen haben:

$$xy = 4.$$

Schließlich etwa

$$c = \frac{3}{2} \text{ (oder } \varepsilon = 3)$$

liefert:

$$\left(x + \frac{3}{2}\right)\left(y + \frac{3}{2}\right) - \left(\frac{9}{2}\right)^2 = 0.$$

Während die Lorenz-Hyperbeln für ein und dieselbe Struktur, also für den Aufbau eines Mischkörpers bei proportional wachsenden Werten von x und y (ε_1 und ε_2) ganz unbegründeter- und unberechtigterweise Werte liefern, die sich immer mehr jenen nähern, die im Fall der Hintereinanderschaltung auftreten würden, behalten die Hyperbeln unserer Schar $u = 2$ ihre Stellung innerhalb der Wienerschen Büschel, wie man übersichtlich auch dem Diagramm (Fig. 4) entnehmen kann, bei. Zusammenfassend kann man sagen: I. Die Wienersche Formel vermag, dem Wertgebiet nach, die Dielektrizitätskonstante ε des Mischkörpers, als hervorgegangen aus den Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 der Bestandteile für jede mögliche Aggregatanordnung, zu liefern.

II. Die Wienersche Formel enthält die drei ausgezeichneten Fälle: Parallelschaltung $\varepsilon_u = \infty$, Hintereinanderschaltung $\varepsilon_u = 0$ und regellose (gleichberechtigte) Schaltung $\varepsilon_u = \frac{\varepsilon}{2}$ in sich.

III. Außer in diesen drei ausgezeichneten Fällen erfüllt die Wienersche Formel das Proportionalitätspostulat noch in einer unendlich großen Anzahl von Fällen, nämlich für $\varepsilon_u = u \cdot \frac{\varepsilon}{2}$, wo u eine beliebige positive Zahl ist; d. h. immer dann, wenn ε_u der Dielektrizitätskonstanten des Aggregats ε proportional gesetzt wird. Man kann dann u im Sinne Wieners als Maß für den „Durchlaß“ des Mischkörpers bezeichnen. Je größer u, desto näher steht das Aggregat der Parallelschaltung, je kleiner u, desto mehr nähert es sich dem Grenzfall der Reihenschaltung. Ein regelloser oder gleichberechtigt regelmäßiger Aufbau (z. B. das räumliche Schachaggregat) steht zwischen beiden Grenzfällen und ist durch den „Durchlaß“ $u = 1$ gekennzeichnet[1].

Die Rayleighsche Methode.

Den an sich naheliegendsten, für die Rechnung aber schwierigsten Weg, die Eigenschaften des Mischkörpers mit den Hilfsmitteln der Potentialtheorie zu ermitteln, hat Rayleigh beschritten (82).

1) Eine Verallgemeinerung der in diesem Kapitel gegebenen vergleichenden Untersuchung auf Aggregate mit beliebigem Raumverhältnis der Bestandteile würde die Mittel der Darstellung sehr komplizieren, ohne die im Vorangegangenen bereits gewonnene Übersicht wesentlich zu erweitern.



Rayleigh behandelt dort die beiden besonderen Fälle parallel gestellter, kongruenter Zylinder, deren Achsen in regelmäßiger rechteckiger Anordnung liegen — also ein typisch zweidimensionales Problem — und weiter den Fall kongruenter Kugeln in regelmäßiger rechtwinklig parallelepipidischer Anordnung — ein dreidimensionales Problem. Eine genäherte Ausrechnung der Konstanten wird für den Fall einer rechteckigen Anordnung von Zylindern und einer kubischen der Kugeln durchgeführt.

Jüngst hat J. Runge (88) die Rayleighsche Rechnung für binäre Metalllegierungen, bei denen keine sekundären Erscheinungen, wie Mischkristallbildung, auftreten, angewendet und auf hohlzylindrische Einschlüsse, die selbst wieder das äußere Einbettungsmaterial als Einschluß enthalten, erweitert.

Wir betrachten den Fall parallel gestellter, in regelmäßiger quadratischer Gitteranordnung eingesprengter Zylinder. Das Ergebnis der Rayleighschen Rechnung hängt nur von dem Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten (Leitfähigkeit usw.) der beiden Bestandteile des gekennzeichneten Mischkörpers ab, entspricht daher von vornherein streng dem Proportionalitätspostulat. Es sei die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mittels $\varepsilon_1 = 1$, die der Einsprengung $\varepsilon_2 = v$, so daß also v zugleich auch das Verhältnis $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$ der beiden Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile bezeichnet, schließlich bezeichne ε wieder wie in den früheren Mischformeln die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers. Dann ist nach Rayleigh in dem eben besprochenen Fall paralleler Zylinder für eine zur Zylinderachse senkrechte Richtung, wenn der echte Bruch ϑ den Raumanteil der Einsprengung bezeichnet:

$$\varepsilon = 1 - \frac{2\vartheta}{\vartheta + \frac{1+v}{1-v} - \frac{1-v}{1+v}(c_1\vartheta^4 + c_2\vartheta^8 + \cdots)},$$

wobei

$$c_1 = 0{,}30584$$

$$c_2 = 0{,}013363$$

ist.

Für den bereits im Vorangegangenen mehrfach herangezogenen Fall $\vartheta = \frac{1}{2}$ nimmt die Rayleighsche Formel die Form an:

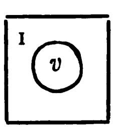
$$\varepsilon = \frac{-\frac{1}{2} + \frac{1+v}{1-v} - \frac{1-v}{1+v}k}{\frac{1}{2} + \frac{1+v}{1-v} - \frac{1-v}{1+v}k},$$

wo zur Abkürzung:

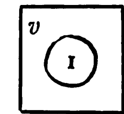
$$k = \frac{0{,}30584}{16} + \frac{0{,}013363}{256} + \ldots$$

gesetzt ist.

Wir können uns nun die Frage vorlegen, welchen Wert für die Dielektrizitätskonstante das Aggregat aus denselben beiden aufbauenden Bestandteilen gleichen Raumanteils liefert, wenn man das Material der Einsprengung und das des umgebenden Mittels miteinander vertauscht. Wir haben also vor, statt der Anordnung



die Anordnung



zu betrachten. Statt der letzteren können wir auch als Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mittels 1 und als Dielektrizitätskonstante der Einsprengung $\frac{1}{v}$ verwenden und das so erhaltene Ergebnis nach dem Proportionalitätssatze dann noch mit v multiplizieren. Tut man dies, so erhält man

$$\backepsilon = v \cdot \frac{-\frac{1}{2} - \frac{1+v}{1-v} + \frac{1-v}{1+v}k}{\frac{1}{2} - \frac{1+v}{1-v} + \frac{1-v}{1+v}k}.$$

Die Betrachtung der beiden Ausdrücke für ε und $\backepsilon$ zeigt unmittelbar, daß

$$\varepsilon \cdot \backepsilon = v$$

ist. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß diese Beziehung nicht bloß mit der Annäherung, die sich durch Abbrechen der verwendeten Reihe nach dem zweiten Gliede derselben ergibt, gilt, sondern streng, da die Größe k die ganze Reihenentwicklung in sich eingeschlossen enthält.

Das oben festgestellte Ergebnis ist bemerkenswert. Es besagt, daß bei gegenseitiger Vertauschung des eingesprengten und des umgebenden Materials unter sonst gleichen Umständen sich für die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers zwei Werte ε und $\backepsilon$ ergeben, deren geometrisches Mittel exakt gleich ist dem geometrischen Mittel $\sqrt{1 \cdot v}$ der Dielektrizitätskonstanten der beiden ursprünglichen Bestandteile. Dabei sind die beiden Größen ε und $\backepsilon$ viel weniger — und darauf kommt es an — in der Größe voneinander unterschieden als die ursprünglichen Dielektrizitätskonstanten 1 und v der beiden Bestandteile, denn beide liegen durchaus im Innern des Intervalls zwischen 1 und v. So ergeben, um ein Zahlenbeispiel der nachfolgenden Tabelle V, S. 132, anzuführen, zwei

Bestandteile von den Dielektrizitätskonstanten 1 und 2, zu gleichen Raumteilen am Aggregat beteiligt, die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers auf Grund von Rayleighs Formel entweder

$$\varepsilon = 1{,}400$$

oder

$$\varepsilon = 1{,}428,$$

je nachdem der Körper mit größerer oder der mit kleinerer Dielektrizitätskonstante der eingesprengte ist. Die beiden Größen ε und ϑ in dem angezogenen Zahlenbeispiel sind so wenig voneinander unterschieden, daß praktisch das arithmetische Mittel aus ε und ϑ statt des geometrischen genommen werden kann; das ist aber 1,414, also tatsächlich auch das geometrische Mittel aus den Dielektrizitätskonstanten 1 und 2 der Bestandteile, nämlich $\sqrt{2}$.

Die beiden Rayleighschen Mischkörper zweiter Ordnung.
Raumverhältnis $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{1}{2}$.



Fig. 5a.

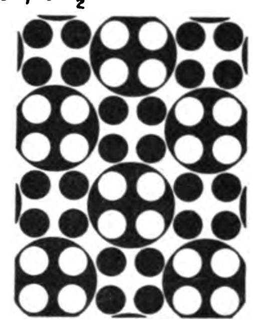


Fig. 5b.

Denken wir uns jetzt einen neuen, größeren Mischkörper aufgebaut aus den eben untersuchten, kleineren Aggregaten beider Art mit den Dielektrizitätskonstanten ε und ϑ, so erhalten wir zwei Mischkörper der zweiten Stufe mit den Dielektrizitätskonstanten ε' und ϑ', je nachdem welcher der beiden Mischkörper erster Stufe als der eingesprengte auftritt. Die Fig. 5a und 5b zeigen Rayleighsche Mischkörper zweiter Stufe von beiderlei Art, für das Raumverhältnis $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{1}{2}$. Die elementaren Bausteine sind in dem gezeichneten Aggregat isotrop angeordnete Kreisscheiben (Zylinder); die Bausteine höherer Stufe bilden wieder ein isotropes Kreisscheibenaggregat, dessen Gittergeraden jedoch gegen die Gittergeraden der elementaren Bausteine um 45° gedreht sind. Die beiden so erhaltenen Dielektrizitätskonstanten ε' und ϑ' liegen wieder beide innerhalb des bereits weitgehend verengten Intervalls ε und ϑ. Sie werden sich daher nur mehr außerordentlich wenig dem Wert nach voneinander unterscheiden. Erhalten bleibt aber die Beziehung, daß ihr Produkt

$$\varepsilon' \cdot \vartheta' = \varepsilon \cdot \vartheta = 1 \cdot v$$

ist. Nichts hindert uns, das Verfahren dieses Aufbaues nochmals und noch weitere Male zu wiederholen und so zu Mischkörpern dritter und höherer Stufe fortzuschreiten. Die Dielektrizitätskonstanten der beiden Mischkörper $n$ter Stufe $\varepsilon^{(n)}$ und $\vartheta^{(n)}$ fallen mit jedem gewünschten Grade der Annäherung zusammen, wenn n entsprechend gewählt wird. Für die Dielektrizitätskonstante eines derart vollständig durchmischten Aggregates, in dem also beide Bestandteile schon vollkommen gleichberechtigt auftreten, erhält man somit auch nach Rayleighs Formel als Grenzwert exakt

$$\lim_{n=\infty} \varepsilon^{(n)} = \vartheta^{(n)} = \sqrt{1 \cdot v},$$

d. h. das geometrische Mittel der Dielektrizitätskonstante der elementaren Bausteine.

Die Methode der Schrankenwerte.

Wie nochmals erwähnt sei, ist das ganze Rechnungsverfahren Rayleighs, wie schon Wiener hervorgehoben hat, auf den besonderen Eigenschaften der kreis- bzw. kugelförmigen Form der elementaren Einschlüsse aufgebaut. Dagegen ist das Verfahren, den möglichen Wert der Dielektrizitätskonstante eines Mischkörpers in ein Grenzwertquadrupel einzuschließen, indem man eine infinitesimale Zerteilung des Aggregates einmal in der Richtung des elektrischen Feldes, einmal senkrecht dazu vornimmt, nicht auf eine besondere Annahme über die Gestalt der Einschlußpartikel zugeschnitten, sondern für beliebige einfache Figuren und Körper (Quadrate, Rauten, Ellipsen, Würfel, Ellipsoide) anwendbar (59). Darin liegt der allgemeine Wert dieses Schrankenwert-Verfahrens gegenüber der auf einen einzigen Spezialfall zugeschnittenen und nur auf diesen anwendbaren Formel von Rayleigh. Das Mittel der vier Schrankenwerte für die Dielektrizitätskonstante liefert aber gleichfalls mit praktisch vollkommener Übereinstimmung das geometrische Mittel aus den Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile.

Die nachstehende Tabelle V, die die Werte nach Rayleigh mit den nach der allgemein anwendbaren Schrankenmethode gewonnenen zusammenstellt, läßt dies unmittelbar erkennen. Die Schrankenwerte sind daher unverändert den Tabellen S. 200 und 201 der Physikalischen Zeitschrift 1924 entnommen, die Werte nach Rayleigh sind zum Vergleich neu berechnet und hinzugefügt.

Tabelle V.

Dielektrizitätskonstante der Bestandteile		Bestandteil mit kleinerer Dielektrizitätskonstante ist eingesprengt			Bestandteil mit größerer Dielektrizitätskonstante ist eingesprengt			Dielektrizitätskonstante des Aggregats bei gleichberechtigter Mischung		
ε_1	ε_2	oberer Schrankenwert	unterer Schrankenwert	Rayleighs Wert	oberer Schrankenwert	unterer Schrankenwert	Rayleighs Wert	Arithmet. Mittel der vier Schrankenwerte	Arithmet. Mittel der zwei Rayleighschen Werte	$\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}$
1	2	1,447	1,399	1,428	1,429	1,382	1,400	1,414	1,414	$\sqrt{2}$
1	3	1,850	1,704	1,797	1,760	1,622	1,668	1,734	1,733	$\sqrt{3}$
1	4	2,236	1,972	2,144	2,029	1,789	1,866	2,006 [1]	2,005 [1]	$\sqrt{4}$

1) Hier macht sich schon die Abweichung wahrnehmbar, die durch Bildung des arithmetischen statt des geometrischen Mittels entsteht; das geometrische Mittel selbst ist genau gleich 2.

Die theoretischen Grundlagen der logarithmischen Mischungsregel.

1. Aus der Rayleighschen Formel folgt, wie oben gezeigt wurde, bei konsequenter Anwendung auf gleichberechtigte Aggregate mit Strenge genau das gleiche Ergebnis, wie aus der logarithmischen Mischungregel, die der Verf. für regellose, oder für regelmäßige, aber beiden Bestandteilen gegenüber gleichberechtigte Mischkörper bereits auf vier anderen Wegen gewonnen hat, so daß für diese Formel nunmehr im ganzen fünf, untereinander vollkommen unabhängige Herleitungen existieren.

2. Das älteste dieser Verfahren bezieht sich — ebenso wie das auf der Rayleighschen Rechnung fußende — auf eine bestimmte Aggregatstruktur, also auch auf einen speziellen Fall. Es beruht auf der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit und des Leitungswiderstandes einer Schachbrettanordnung. Berücksichtigt man das Übergreifen der Stromlinien und der Äquipotentiallinien über die Materialgrenzen der Bestandteile, aus denen das schachbrettförmige Aggregat sich aufbaut, und eliminiert man die Größe h, die die Tiefe dieses Übergreifens kennzeichnet, aus den beiden Gleichungen, die sich ergeben, wenn man den Wert des Gesamtwiderstandes einmal nach Stromlinien, ein zweitesmal nach Äquipotentialflächen zerlegt berechnet, so folgt für den Gesamtwiderstand, bzw. für die Gesamtleitfähigkeit des Mischkörpers ein Wert, der, wie C. Benedicks bemerkt hat, für das zweidimensionale Problem gerade auf das geometrische Mittel aus den Werten der beiden Bestandteile führt (17).

3. Die allgemeinste Erwägung, die nicht bloß den Sonderfall gleicher Raumanteile beider Bestandteile ($\vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{1}{2}$), sondern gleich das ganze Mischungsgesetz für regellose Anordnungen zu erfassen gestattet, beruht im wesentlichen darauf, daß wenn die geschilderten Voraussetzungen zutreffen, das Mischungsgesetz für den Widerstand und das Mischungsgesetz für die Leitfähigkeit, sein Reciprokum, nach dem Satze vom zureichenden Grunde die gleiche Form annehmen wird; dies führt aber gerade auf den Ansatz

$$w = w_1^{\vartheta_1} w_2^{\vartheta_2},$$

weil aus

$$w = \frac{1}{\lambda}$$

sofort auch

$$\lambda = \lambda_1^{\vartheta_1} \lambda_2^{\vartheta_2}$$

folgt. (Vgl. S. 123!)

Die Überlegung ist auch unabhängig von besonderen Annahmen über die Gestalt oder die Anordnung der Bausteine außer der, daß dieselben keinen der beiden Bestandteile und keine bestimmten Richtungen hervorzubringen, falls die Anordnung nicht an sich isotrop und gleichberechtigt ist (59).

4. Ein vierter Weg, der zu dem Ergebnis der logarithmischen Mischungsregel führt und im Druck bisher nicht veröffentlicht ist, hat eine gewisse Ähnlichkeit mit den aus den Rayleighschen Formeln gezogenen Schlüssen, jedoch ohne die Einschränkung auf eine bestimmte Gestalt oder Anordnung der Partikel, die für die Anwendbarkeit der Rayleighschen Gleichungen wesentlich ist. Es sei gestattet, der Vollständigkeit halber auch diese Betrachtung hier kurz anzuführen, weil es wohl der Wichtigkeit des Mischungsgesetzes gerade für regellose, bzw. gleichberechtigte. Anordnungen entspricht, wenn möglichst viele, voneinander unabhängige Wege zu ihrer Begründung vorliegen.

Wir gehen aus von den elementaren — gegebenenfalls molekularen — Bausteinen, aus denen sich das Aggregat aufbaut und fassen zunächst je zwei derselben ins Auge. Im Falle einer zweidimensionalen Anordnung ist dann die Möglichkeit, daß ein paar willkürlich herausgegriffene Elemente eine Hintereinander-

schaltung der Stromrichtung gegenüber darstellen, genau so groß wie die Möglichkeit, daß sie eine Parallelschaltung bilden. Heißen die beiden spezifischen Widerstände der Bestandteile wieder w_1 und w_2, so kann man die von uns ins Auge gefaßten Elementenpaare von beiderlei Art ersetzt denken durch Bausteine, bestehend aus zwei neuen Materialien, mit den spezifischen Widerständen:

$$w_1' = \frac{w_1 + w_2}{2}, \quad \text{und} \quad w_2' = \frac{2 w_1 w_2}{w_1 + w_2}.$$

Tut man dies und setzt man die Zusammenfassung zu Paaren zweiter Ordnung in gleicher Weise fort, so erhält man für letztere als spezifische Leitwiderstände:

$$w_1'' = \frac{w_1' + w_2'}{2}, \quad w_2'' = \frac{2 w_1' w_2'}{w_1' + w_2'}$$

und so fort. Nach einem bekannten elementarmathematischen Lehrsatz konvergiert die Reihe der so definierten Wertepaare gerade gegen:

$$w = \sqrt{w_1 w_2},$$

also gegen das geometrische Mittel aus den spezifischen Widerständen der beiden ursprünglichen Komponenten. Die Überlegungen, die hier der historischen Entwicklung folgend, in den letzten Absätzen an den Leitwiderständen angestellt sind, können sinngemäß auf Leitfähigkeit und auf die Dielektrizitätskonstante ohne weiteres erstreckt werden.

Von den vier bisher zusammengestellten Wegen zur logarithmischen Mischungsregel sind somit zwei auf spezielle Aggregatanordnungen — Schachbrett und Zylinderaggregat — beschränkt, die anderen beiden machen von Überlegungen Gebrauch, die, wenn man jede für sich betrachtet, vielleicht allzu allgemein erscheinen könnten.

5. Jedem möglichen Einwand entrückt ist jedoch die bereits erwähnte Methode der Einschließung des Aggregatwertes innerhalb eines Schrankenquadrupels durch infinitesimale Anwendung des Rayleighschen Satzes über die obere und untere Grenze der Aggregatwerte. Auch diese fünfte Methode führt — und zwar für den ganzen Verlauf der Mischreihe von 0 bis 100 Proz. Teilverhältnis — zum logarithmischen Mischungsgesetz. Die Genauigkeit, mit der dieser letzte Weg das logarithmische Mischungsgesetz als richtig erweist, ist der Natur dieser Abteilung nach stets eine begrenzte; sie ist aber außerordentlich groß, wenn der Wert des Quotienten $\frac{w_1}{w_2}$ $\left(\text{beziehungsweise } \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)$ nicht stark von der Einheit abweicht (59).

In Zusammenhang mit dem Vorausgegangenen muß das logarithmische Mischungsgesetz für regellose und regulär-gleichberechtigte zweidimensionale Aggregate — abgesehen von seiner experimentellen Verifizierung auch theoretisch als gesichert gelten.

III.

Das optische Brechungsverhältnis von Mischkörpern.

Die gleiche Unsicherheit, wie bei der Bestimmung von Widerstand, Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante für Mischkörper, herrschte in der Literatur auch für die Berechnung des optischen Brechungsverhältnisses von Mischkörpern. Für den Brechungsexponenten trat jedoch diese Unsicherheit verhältnismäßig viel stärker zutage, da die Genauigkeit, mit der Brechungsverhältnisse chemisch definierter Körper experimentell gemessen werden können, eine sehr viel größere ist als die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen bei den vorgenannten anderen Mischkörperkonstanten.

In der Optik war das Bestreben im allgemeinen darauf gerichtet, eine Funktion des Brechungsverhältnisses zu finden, die die Eigenschaft besäße, bei Änderungen von Druck und Temperatur des Körpers konstant zu bleiben. Eine solche Funktion des Brechungsexponenten wird bekanntlich „spezifische Brechung" genannt und sei mit $\mathfrak{N}$ bezeichnet.

Gelang es, eine Funktion $\mathfrak{N} = \mathfrak{N}(n)$ anzugeben, die der oben ausgesprochenen Forderung innerhalb der Meßgenauigkeit entspricht, so war damit zweierlei gewonnen. Einmal war man dann imstande, zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Forschern gefundene Werte auf gleichen Druck und gleiche Temperatur umzurechnen und so aneinander anzuschließen; ferner aber durfte man erwarten, daß eine solche Funktion, wenn sie erst gefunden war, ihren Wert für die einzelnen Körper auch dann nicht ändern werde, wenn zwei oder mehrere derselben zu einem Mischkörper vereinigt werden.

Diesen Weg ist die Optik des Mischungskörpers tatsächlich gegangen. Die als mehr oder weniger brauchbar — d. h. als gegenüber Druck und Temperatur konstant — erkannten Funktionen wurden für die einzelnen Bestandteile der Mischung berechnet: $\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2, \mathfrak{N}_3 \ldots$ und daraus mit Hilfe der bekannten primitiven Mischungsregel, die auf Newton zurückgeht, die gleiche Funktion $\mathfrak{N}$, also die spezifische Brechung für den Mischkörper, berechnet. Die so sich ergebende rein hypothetisch angesetzte Beziehung

$$(p_1 + p_2 + p_3 + \cdots)\,\mathfrak{N} = \\ = p_1 \mathfrak{N}_1 + p_2 \mathfrak{N}_2 + p_3 \mathfrak{N}_3 + \cdots,$$

wobei $p_1, p_2, p_3 \cdots$ die Gewichtsmengen der Bestandteile bezeichnen, wird als die Wüllnersche Regel bezeichnet und ist vielfach auf ihre Brauchbarkeit als empirische Näherungsformel hin erprobt worden.

Die älteste der im Vorausgegangenen gekennzeichneten Funktionen $\mathfrak{N}$ für die spezifische Brechung stammt gleichfalls von Newton und lautet

$$\mathfrak{N}' = \frac{n^2 - 1}{\varrho}.$$

Wiewohl dieser Ausdruck aus dem Gedankenkreis der Emissionstheorie des Lichtes stammt, nimmt er eine besonders einfache Bedeutung an für die Dielektrizitätskonstante, wenn $\varepsilon = n^2$ gesetzt wird. Er sagt dann aus, daß der Überschuß der Dielektrizitätskonstanten eines Körpers über die Dielektrizitätskonstante des Leerraumes, multipliziert mit dem spezifischen Volumen dieses Körpers eine Konstante ist. Man hat übrigens auch versucht, die Formel $\frac{n^2 - 1}{\varrho} = \text{const}$ vom Standpunkte der Wellentheorie des Lichtes zu stützen und sie in Beziehung zur Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel gesetzt (54, 55, 93).

Einen zweiten Ausdruck

$$\mathfrak{N}'' = \frac{n - 1}{\varrho},$$

der für den Brechungsexponenten noch einfacher ist als der erste, vom Standpunkt der Dielektrizitätskonstante dagegen etwas komplizierter, verdankt man Beer (16).

Nachdem Beer gezeigt hatte, daß sein Ausdruck für die Brechungsverhältnisse von Gasen mit ebensoviel Berechtigung als konstant angesehen werden konnte, wie der von Newton, haben ihn dann vor allem Dale und Gladstone (23) auf eine Reihe von Flüssigkeiten angewendet, wo er sich zum Teil erheblich besser bewährte, als der Ausdruck für die spezifische Brechung von Newton. (Es wird bald noch darauf zurückzukommen sein, daß diese bessere Übereinstimmung der Meßergebnisse mit der Formel nach Beer gegenüber der nach Newton durchaus mit dem übereinstimmt, was von dem heutigen Standpunkte aus erwartet werden muß.) Wiewohl der Beersche Ausdruck eine theoretische Begründung nicht gefunden hat, wird er auch heute noch fast ausschließlich zur Reduktion der gemessenen Werte des Brechungsexponenten von Gasen auf normalen Druck und normale Temperatur angewendet.

Die dritte Funktion, $\mathfrak{N}'''$, die bisher wohl die größte Bedeutung für sich in Anspruch nehmen konnte, ist der bekannte Ausdruck

$$\mathfrak{N}''' = \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Diese Beziehung, die von L. Lorenz (68) und H. A. Lorentz (66) hergeleitet worden ist, stimmt grundlegend überein mit der sogenannten Clausius-Mosottischen Regel, wonach $\frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1}$ nur von der Raumerfüllung der als leitend gedachten, in einem nichtleitenden Mittel eingebetteten Partikel abhängt. Von den drei Formeln für die spezifische Brechung $\mathfrak{N}$ kann ohne Zweifel die von Lorenz-Lorentz den Anspruch auf ausführlichste Begründung machen; da aber auch die auf ihr beruhende Mischungsformel dem fundamentalen Wienerschen Proportionalitätspostulat nicht genügt, kann auch dieser dritte Ausdruck $\mathfrak{N}'''$ keine Lösung des Problems der spezifischen Brechung für Mischkörper bedeuten.

Von einer solchen wird man vielmehr verlangen müssen, daß sie einerseits innerhalb des praktisch in Betracht kommenden Wertegebietes $1 < n < 3$ mit der Funktion nach Lorenz-Lorentz, die vielfach mit sehr gutem Erfolge bewährt ist, sehr nahe übereinstimmt, andererseits aber dem Proportionalitätspostulat streng genügt.

Eine Funktion, die diesen beiden Forderungen entspricht, ist

$$\mathfrak{N}^{IV} = \frac{1}{\varrho} \cdot \log n.$$

Die Wüllnersche Gleichung

$$(p_1 + p_2)\,\mathfrak{N} = p_1 \mathfrak{N}_1 + p_2 \mathfrak{N}_2$$

lautet dann:

$$\frac{p_1 + p_2}{\varrho} \cdot \log n = \frac{p_1}{\varrho_1} \log n_1 + \frac{p_2}{\varrho_2} \log n_2,$$

wobei p_1 und p_2 wieder die Gewichtsanteile, somit $\frac{p_1}{\varrho_1}$ und $\frac{p_2}{\varrho_2}$ die Raumanteile der Bestandteile bezeichnen.

In dem besonderen Falle schließlich, wenn bei der Mischung eine Volumänderung nicht eintritt, wird

$$\frac{p_1}{\varrho_1} + \frac{p_2}{\varrho_2} = \frac{p_1 + p_2}{\varrho},$$

oder, auf die Volumeinheit des Mischkörpers bezogen:

$$\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1,$$

so daß man in diesem Falle schreiben kann

$$\log n = \vartheta_1 \log n_1 + \vartheta_2 \log n_2.$$

Die beigegebene Fig. 6 stellt den Verlauf der vier angeführten Funktionen für die spezifische Berechnung $\mathfrak{N}$ bei Änderung der Dichte dar.

Die Anwendbarkeit dieser Formel ist jüngst für die Mischreihen: Schwefelkohlenstoff—Methylal und Wasser—Pyridin gezeigt worden (58).

Tabelle VI.

Brechungsverhältnisse einer Mischreihe von Äthylenbromid und Propylalkohol, gemessen von Schütt bei Natriumlicht.

Prozentgehalt p_1 an Äthylenbromid	Dichte ϱ	Brechungsexponent		$n_{ber.} - n_{gem.}$ in Einh. der 5. Dez.				
		gemessen	berechnet nach Lichtenecker	nach $\mathfrak{N}'$	nach $\mathfrak{N}''$	nach $\mathfrak{N}'''$	nach Pulfrich	nach $\mathfrak{N}^{IV}$
0	0,80559	1,38616						
20,9516	0,92908	1,39914	1,39913	+ 136	+ 66	− 3	+ 31	− 1
40,7320	1,08453	1,41582	1,41574	+ 267	+ 128	− 12	+ 42	− 8
60,0940	1,29695	1,43901	1,43876	+ 371	+ 171	− 34	+ 9	− 25
80,0893	1,62640	1,47580	1,47536	+ 376	+ 169	− 57	− 77	− 44
100	2,18300	1,54040						
Summe der Abweichungen in Einheiten der 5. Dezimale				1150	534	106	159	78

Bei letzterer Mischreihe, bei der eine bedeutende und bekannte Volumkontraktion auftritt, zeigte sich die logarithmische Mischungsregel bei Berücksichtigung dieser Volumkontraktion bis auf etwa ein Hundertstel Prozent erfüllt. Da dabei jedoch die zum Vergleich verwendeten Messungen des Brechungsverhältnisses und der Dichte (Volumkontraktion) von zwei verschiedenen Forschern herrühren und Übereinstimmung der Dichten der Ausgangsmaterialien nicht vollkommen sicher steht, sei in der vorstehenden Tabelle VI die Mischreihe Äthylenbromid—Propylalkohol nach Messungen von Schütt (94) mitgeteilt, wo sämtliche Messungen von einem und demselben Autor herrühren. Die erste Spalte gibt die Gewichtsanteile p_1 für Äthylenbromid, die zweite die Dichte ϱ der einzelnen Mischkörper der untersuchten Reihe, die dritte die gemessenen Werte des Brechungsverhältnisses n_{gem} für Natriumlicht, die vierte Spalte schließlich die nach der Formel

$$\frac{p_1 + p_2}{\varrho} \cdot \log n = \frac{p_1}{\varrho_1} \log n_1 + \frac{p_2}{\varrho_2} \log n_2$$

berechneten Werte n_{ber} des Brechungsverhältnisses der Mischungsreihe.

Die folgenden fünf Spalten vergleichen die Ergebnisse, die man erhält, wenn man einen der vier Ausdrücke $\mathfrak{N}'$, $\mathfrak{N}''$, $\mathfrak{N}'''$, $\mathfrak{N}^{IV}$ für die spezifische Brechung als konstant annimmt. Auch die Ergebnisse, die die Pulfrichsche Formel (79):

$$\frac{n-1}{\varrho} \cdot \frac{1 - a \cdot c}{1 - c} = \frac{(n_1 - 1) \cdot p_1}{\varrho_1 \cdot 100} + \frac{(n_2 - 1)(100 - p_1)}{\varrho_2 \cdot 100}$$

liefert, in der nicht nur die Volumkontraktion c, sondern noch eine weitere willkürliche Konstante a zur Erzielung numerischer Übereinstimmung mit den empirischen Werten herangezogen ist, erscheinen zum Vergleich angeführt.

Wie man sieht, liefert die logarithmische Funktion als spezifische Brechung verwendet, die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die Summe der Abweichungen ist für $\mathfrak{N}' = \frac{n^2 - 1}{\varrho}$ vierzehnmal größer, für $\mathfrak{N}'' = \frac{n-1}{\varrho}$ sechsmal, nach Pulfrich doppelt und für $\mathfrak{N}''' = \frac{1}{\varrho} \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)}$ fast anderthalbmal so groß als für die nach der logarithmischen Mischungsregel berechneten Werte. Die Spalten 1 bis 3 und 5 bis 8 der Tabelle VI sind unverändert dem Aufsatze von F. F. Mertens über Brechungsindizes in Winkelmanns Handbuch, Optik, II. Aufl., S. 650 entnommen.

In letzter Zeit hat C. Dieterici (24) das Refraktionsvermögen von Mischungen untersucht. Benutzt wurden die Wagnerschen Tabellen; die Brechungsexponenten sind durch Multiplikation mit

$$n_{Luft} = 1{,}000\,294$$

auf den Leerraum umgerechnet. Dieterici benutzt für die Mischung zweier Stoffe die Formeln:

$$(1) \quad n - 1 = \alpha Z_1 + \beta Z_2$$

(Beer-Dale-Gladstone)

und

$$(2) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \alpha Z_1 + \beta Z_2$$

(Lorenz-Lorentz),

wobei α und β die Refraktionsvolumina der beiden Komponenten sind

$$\alpha = M \cdot \frac{n-1}{\varrho}; \quad Z = \frac{\varrho}{M}$$

(M = Molekulargewicht, ϱ = Dichte).

Dieterici kommt zu dem Schlusse, daß seine erste Gleichung (Beer) besser entspricht als die zweite (Lorenz-Lorentz). Eine Ver-

gleichung mit der logarithmischen Mischungsformel steht noch aus[1]).

Der Einfluß sekundärer Erscheinungen.

Das Verhalten der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsverhältnisses von Flüssigkeitsgemischen ist von einer sehr großen Anzahl von Forschern zum Gegenstande sorgfältiger Arbeiten gemacht worden, ohne daß die Untersuchung des Gebietes, sei es theoretisch, sei es experimentell, zu einem gewissen Abschluß gelangt wäre. Vor allem sind es die bei den Mischungen auftretenden sekundären Erscheinungen, außer der Volumkontraktion vor allem gegenseitige Bindung der beiden Bestandteile oder aber Assoziation eines der beiden Bestandteile oder beider, die das Gebiet außerordentlich verwickelt und unübersichtlich gemacht haben.

Cohen und Arons (21a) haben die Dielektrizitätskonstante der Gemische: Anilin und Benzol, Anilin und Xylol, Kanadabalsam und Benzol, Benzol und Äthylalkohol bestimmt. Bouty (18a) untersuchte Mischungen von Alkohol und Benzol; Thwing (104b) bestimmte die Dielektrizitätskonstanten einer Mischungsreihe der Alkohole mit Wasser. Er fand in den Kurven, die den Zusammenhang der Dielektrizitätskonstante mit dem Mischungsverhältnis der Bestandteile darstellen, „Knicke", die er der Bildung von Hydraten aus Wasser und der anderen Komponente zuschreibt. Linebarger (65a) untersuchte eine ganze Anzahl von Flüssigkeitsgemischen, z. B.: Benzol-Äthylacetat, Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff-Chloroform. Auch der Genannte findet wesentliche Abweichungen der gemessenen Werte von den nach der Mischungsregel berechneten. J. C. Philip (76) untersuchte die Gemische: Benzol-Äthyläther, Chloroform-Schwefelkohlenstoff, Äther-Chloroform, Benzol-Äthylalkohol, Äthyläther-Äthylalkohol, Chloroform-Äthylalkohol. Philip hat seine Versuchsergebnisse mit den Werten in Vergleich gezogen, die sich ergeben, wenn man die Konstanz der spezifischen Refraktion der Bestandteile annimmt, sowohl gemäß der Formel nach Dale und Gladstone: $\frac{n-1}{\varrho}$ als auch nach der von Lorenz-Lorentz:

$$\frac{1}{\varrho}\,\frac{n^2-1}{n^2+2}$$

Fast alle von ihm untersuchten Gemische, besonders aber Äthyläther-Chloroform ergaben, daß von Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung gar keine Rede sein konnte. Philip hat bereits in seiner Arbeit die Vermutung ausgesprochen, daß das abweichende Verhalten namentlich bei dem Äthyläther-Chloroform-Gemisch und bei den stark polymerisierten Alkoholen durch intramolekulare Reaktionen zu erklären sein dürfte.

Daß diese Vermutung tatsächlich richtig ist, hat in einer Reihe von Arbeiten später A. Schulze (95) gezeigt. Er war imstande, aus der Art der Kurven, die den Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Mischungsverhältnis darstellen, die molekulare Konstitution des betreffenden Gemisches herauszulesen. Das Ergebnis, zu dem A. Schulze gelangt, ist das folgende: Gehen die Bestandteile eines Gemisches gegenseitige Bindung ein, so liegen die Molekularrefraktionen über der durch die Mischungsregel sich ergebenden Geraden. Gleiches findet statt, wenn Änderungen in der Kohlenstoffbindung auftreten. Finden dagegen Zusammenlagerungen der Moleküle eines der beiden Bestandteile statt, so liegt die Kurve unter der Geraden. Untersucht wurden von dem genannten Forscher die Gemische: Äthyläther-Chloroform, das Bindung eines Äthermolekels mit einem Chloroformmolekel anzeigte; ferner das Gemisch Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, bei dem umgekehrt Zusammenlagerung des Tetrachlorkohlenstoffs gefolgert werden konnte; das Gemisch Benzol-Chloroform weist auf eine geringe gegenseitige Bindung hin; ebenso das letzte der untersuchten vier Gemische: Benzol-Äthyläther.

Die Richtigkeit der Schlüsse, die man so aus den Abweichungen der Molekularrefraktion auf ganz bestimmte sekundäre Erscheinungen chemischer Natur ziehen kann, wird außerordentlich gestützt dadurch, daß man auf ganz anderen Wegen das Vorhandensein dieser sekundären Erscheinungen vollständig übereinstimmend nachzuweisen vermochte.

So hat insbesondere Dolezalek (27a) festgestellt, daß beim Vorhandensein der vorgenannten sekundären Erscheinung sich Abweichungen von dem von ihm aufgestellten Gesetz über die Dampfspannung binärer Flüssigkeitsgemische ergeben. Die von Dolezalek aus den Abweichungen der Dampfspannung der Gemische erschlossenen sekundären Erscheinungen stimmen in allen vier von A. Schulze untersuchten Gemischen qualitativ mit den Folgerungen überein, die sich aus den Abweichungen der Molekularrefraktion ergeben. Schließlich vermochte A. Schulze das Vorhandensein der vorgenannten sekundären Erscheinungen bei den einzelnen Gemischen auch aus dem Verhalten der spezifischen Wärme der Gemische wiederzuerkennen.

1) Nach brieflicher Mitteilung Prof. Weiderts hat eine im Sendlinger Glaswerk ausgeführte Doktorarbeit die logarithmische Mischungsregel auch bei Gläsern bestätigt.



Als Form der Funktion für die spezifische Refraktion benutzt A. Schulze hierbei den Ausdruck nach Clausius-Mosotti bzw. Lorenz-Lorentz. Da es bei seiner Untersuchung in erster Linie auf den qualitativen Gang der Abweichungen ankommt und da die Funktion nach Lorenz-Lorentz in dem Gebiet der praktisch vorkommenden Werte für die Dielektrizitätskonstante eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung mit den Werten liefert, die sich nach der logarithmischen Mischungsregel ergeben, so tritt durch die Einführung der logarithmischen Formel für die spezifische Refraktion keine grundsätzliche Änderung der von A. Schulze gewonnenen Ergebnisse über den qualitativen Einfluß sekundärer Erscheinungen auf das Brechungsverhältnis binärer Gemische ein.

Es sei schließlich folgendes hinzugefügt. Auch die Forderung, die sich nach dem Dampfdruckgesetz ergibt, wonach bei hinreichend hoher Temperatur alle Gemische ideal werden, d. h. daß dann sowohl gegenseitige Bindung als auch Zusammenlagerung (Assoziation) gleichartiger Moleküle verschwindet, zeigt sich ausnahmslos bestätigt. In allen von ihm untersuchten Fällen fand Schulze, daß mit steigender Temperatur das Refraktionsvermögen der Mischungen sich dem linearen Verlaufe schnell nähert.

Auf die Arbeiten von A. Heydweiller und seinen Schülern, soweit sie Molekularrefraktion betreffen, braucht an dieser Stelle nur hingewiesen zu werden, da hierüber erst kürzlich in dieser Zeitschrift ein zusammenfassender Bericht von A. Heydweiller selbst mit vollständigem Literaturnachweis erschienen ist (50).

IV.

Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Dichte (Druck).

Ist der eine der beiden Bestandteile des binären Gemisches der Leerraum, so geht die Mischungsgleichung über in die Gleichung, die die Abhängigkeit des Brechungsverhältnisses von der Dichte (bzw. vom Drucke) darstellt.

Auch auf diesem Gebiete hat bis jetzt die gleiche Unsicherheit geherrscht, wie auf dem des Mischkörpers, und eine Übereinstimmung darüber, ob eine der als spezifische Brechung bis dahin benutzten Funktionen mit den experimentellen Ergebnissen vereinbar sei, und wenn ja, welche, wurde nicht erzielt. So hat Quincke in der im folgenden angeführten Arbeit „das Resultat gefunden, daß die spezifische Brechung $\frac{n-1}{\varrho}$ eine Konstante ist, wenn n den Brechungsexponenten und ϱ die Dichte der Flüssigkeit bezeichnen.“ Dagegen kommt bei den im wesentlichen nach gleichen Methoden angestellten Messungen Röntgen und Zehnder zu dem Ergebnis: „Aus dieser Tabelle geht mit Sicherheit hervor, daß weder die Beersche noch die Lorentzsche Formel die durch Druck erzeugte Änderung des Brechungsexponenten der untersuchten Flüssigkeiten mit einer innerhalb der Fehlergrenze der Versuche liegenden Genauigkeit darstellt.“

Die im Vorausgegangenen für binäre Gemische erprobte Formel

$$\frac{p_1+p_2}{\varrho}\cdot\log n = \frac{p_1}{\varrho_1}\cdot\log n_1 + \frac{p_2}{\varrho_2}\cdot\log n_2$$

geht für

$$n_2 = 1;\ p_2 = 0$$

über in

$$\frac{\log n}{\varrho} = \frac{\log n_1}{\varrho_1}$$

oder $\mathfrak{N}^{IV} = \text{const.}$

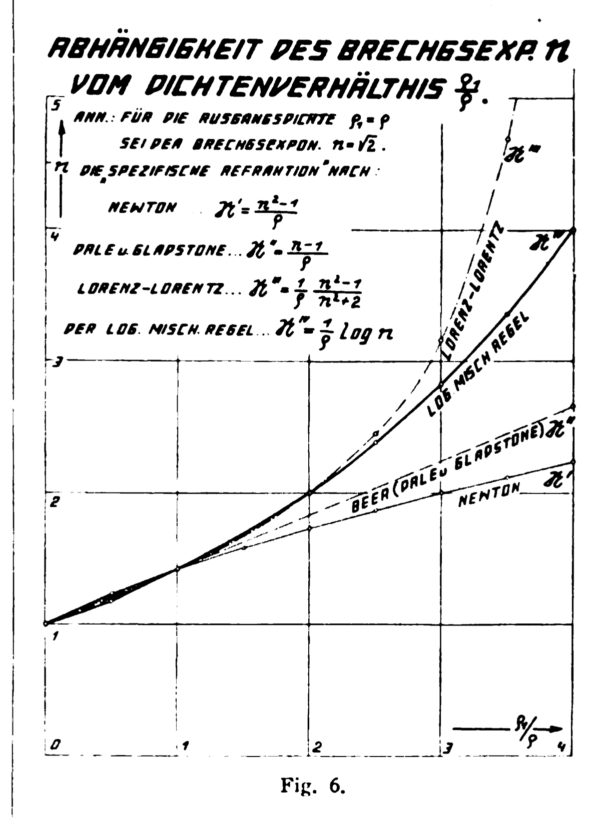


Fig. 6.

Um zunächst einen Überblick über die Werte zu gewinnen, die dieser Ansatz im Vergleich zu den drei anderen bisher benutzten Ansätzen $\mathfrak{N}'\ \mathfrak{N}''\ \mathfrak{N}'''$ für die spezifische Brechung liefert, ist auf die beiden Diagramme Fig. 6 und Fig. 7 zu verweisen. Als Ordinate ist in ersterem der beiden Diagramme das Brechungsverhältnis n des betrachteten Körpers, im letzteren die Dielektrizitätskonstante ε seinem Dichteverhältnis $\frac{\varrho_1}{\varrho}$

als Abszisse zugeordnet. Als Wert für die Dielektrizitätskonstante des Körpers bei der Ausgangsdichte $\varrho = \varrho_1$ ist im Diagramm willkürlich

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = 2 \quad \text{bzw.} \quad n = n_1 = 1{,}414$$

gewählt.

Die beiden Diagramme zeigen die bereits im vorhergegangenen hervorgehobene Eigenschaft der logarithmischen Brechungsfunktion, sich gerade im Gebiete der praktisch in Betracht kommenden Werte $1 < n < 2$ besonders eng an die Kurve nach Lorenz-Lorentz anzuschließen. Beide Kurven haben nicht bloß bei den Werten $n = 1$ und bei $n = n_1$ Schnittpunkte, sondern noch einen dritten Schnittpunkt bei $n = 2$ und verlaufen in dem ganzen Intervall zwischen den drei Schnittpunkten nahezu zusammenfallend. Geht man jedoch auf die vorhandenen kleinen Unterschiede ein, und nimmt man an, daß die logarithmische Funktion die beste Darstellung der spezifischen Brechung ist,

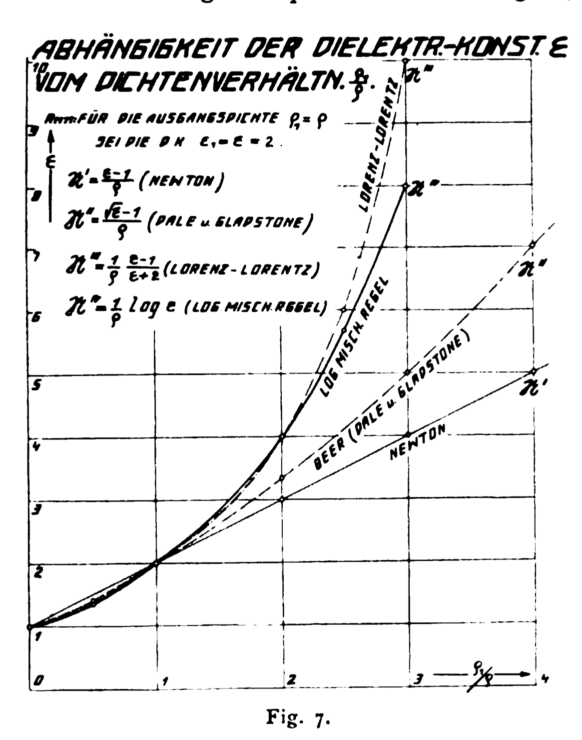


Fig. 7.

so muß in dem genannten Gebiete die Lorenz-Lorentzsche Formel $\mathfrak{N}'''$ sich den experimentellen Werten am nächstbesten anschließen, die Formel von Beer, $\mathfrak{N}''$ schon weniger vollkommen, die Formel von Newton dagegen am wenigsten gut.

Die im vorausgegangenen Abschnitt behandelte Mischreihe zeigt bezüglich der Reihenfolge in der Güte der Übereinstimmung mit den experimentellen Werten genau das gleiche Verhalten.

Quincke (80), ferner Röntgen (84, 85) sowie Röntgen und Zehnder (86) haben für einige Körper sowohl das Brechungsverhältnis, als auch die Kompression als Funktion des Druckes untersucht. Bezeichnet μ die Kompression, bezogen auf eine Atmosphäre Druckunterschied, so ist

$$\mu = \frac{v - v_1}{v_1} = \frac{\varrho_1 - \varrho}{\varrho}.$$

Dies in die Gleichung

$$\frac{\log n}{\varrho} = \frac{\log n_1}{\varrho_1}$$

eingesetzt, gibt

$$\frac{\log n_1 - \log n}{\log n} = \frac{\varrho_1 - \varrho}{\varrho} \quad \text{oder} \quad \mu = \frac{\log n_1}{\log n} - 1.$$

Setzt man die von Röntgen und Zehnder gefundenen Werte für die Änderung $n_1 - n$ des Brechungsverhältnisses, bezogen auf eine Atmosphäre Druckunterschied, sowie die von denselben Autoren für die gleichen Körper bestimmten Werte n ein in diese Formel, so erhält man für sämtliche untersuchte Körper Zahlen für die Kompression, die nicht bloß der Größenordnung nach, sondern auch dem Werte nach vorzüglich mit den experimentell direkt gemessenen Werten der Kompression übereinstimmen. Die nachfolgende Tabelle VII stellt die Ergebnisse übersichtlich zusammen.

Tabelle VII.

Kompressibilität $\mu = \dfrac{\varrho_1 - \varrho}{\varrho}$ pro Atmosphäre Druckunterschied in Einheiten der 6ten Dezimale.

μ	Wasser	S_2C	Alkohol	Äther	Benzol
direkt gem. von Quincke	46,14	62,62	101,4	142,6	66,7
direkt gem. von Röntgen	46,2	89,5	111,4	163,8	91,7
Mittel beider Messgn.	46,17	76,1	106,0	153,2	79,2
berechnet nach der Formel: $\mu = \dfrac{\log n_1}{\log n} - 1$	**44,2**	**82,—**	**100,—**	**151,—**	**77,—**

Wie man aus der Tabelle ersieht, liegen die nach der logarithmischen Mischungsregel aus der Änderung des Brechungsexponenten berechneten Werte der Kompressibilität für alle untersuchten Körper zwischen den von Quincke und den von Röntgen und Zehnder unmittelbar gemessenen Werten der Kompressibilität. Ja, die so berechneten Werte fallen sogar ziemlich genau zusammen mit dem Mittel aus den direkten Meßergebnissen beider Forscher, mit alleiniger Ausnahme des Wassers, wo jedoch —

auch nach dem Urteil der Genannten — noch irgendwelche sekundären Erscheinungen obwalten. Da auch die von den anderen Autoren direkt experimentell gefundenen Werte für die Kompressibilität in dem Intervalle zwischen den Werten von Quincke einerseits, von Röntgen und Zehnder anderseits liegen, wie in der letztangeführten Arbeit zusammengestellt erscheint, so kann man sagen, daß die logarithmische Formel für die spezifische Brechung gestattet, die Kompressibilität innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Messungen restlos aus der Änderung des Brechungsexponenten mit dem Drucke zu berechnen.

V.

Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Dichte (Druck).

Die Verwendung der Elektronenröhre als Schwinger ermöglichte in neuerer Zeit, bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten und ihres Ganges mit dem Druck, beziehungsweise mit der Dichte des Körpers, eine Genauigkeit zu erreichen, die einigermaßen an die Genauigkeit der Messung des optischen Brechungsverhältnisses heranreicht. Nach mehr qualitativen Versuchen von Röntgen (84, 85) und Ratz (81) hatte Ortway (74) eine Reihe organischer Flüssigkeiten und Falckenberg (33) Wasser, Äthyl- und Methylalkohol sowie Aceton untersucht. In allerletzter Zeit hat F. Waibel (107) die Druckänderung der Dielektrizitätskonstante für Luft, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Hexan mit besonders weitgetriebener Genauigkeit gemessen, so daß die von den Genannten erhaltenen Werte herangezogen werden können, um die Übereinstimmung der einzelnen im Vorangegangenen angeführten Formeln mit der Erfahrung zu prüfen.

Waibel verwendet eine Resonanzmethode zur Feststellung der kleinen, durch den Druck hervorgerufenen Änderung der Dielektrizitätskonstante, die die Kapazität eines dreiplattigen Röhrenkondensators beeinflußt. Als resonanzprüfendes Instrument dient ihm ein Vibrationsgalvanometer. Die Schwingröhre wirkt je nach der Stellung, in die eine Wippe umgelegt wird, entweder auf einen konstanten „Normalkreis", oder auf einen veränderlichen „Meßkreis". Eingestellt wird stets auf gleiche Wirkung von Meßkreis und Normalkreis auf das Vibrationsgalvanometer. Der Meßkreis selbst enthält zwei Kapazitäten, den eigentlichen, in eine Druckbombe eingelassenen Experimentierkondensator und einen geeichten Drehkondensator. Die durch Druckänderung hervorgerufene Kapazitätsänderung des Experimentierkondensators wird durch eine meßbare Verstellung am Drehkondensator ausgeglichen.

Alle drei untersuchten Flüssigkeiten ergeben eine in erster Näherung lineare Zunahme der Dielektrizitätskonstante mit dem Drucke. Die Abweichung von der Linearität war in allen Fällen von der Art, daß die Zunahme der Dielektrizitätskonstante mit steigendem Drucke etwas geringer wurde. Der Verlauf der Dielektrizitätskonstante ε mit dem Drucke p war somit in allen Fällen in zweiter Näherung darzustellen durch eine quadratische Funktion

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + ap - bp^2).$$

Die gefundenen numerischen Werte sind in der nachfolgenden Tabelle VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII.

	ε_0	a	b
Schwefelkohlenstoff	2.644	$7{,}47 \cdot 10{,}^{-5}$	$3{,}64 \cdot 10{,}^{-8}$
Hexan	1,883	$8{,}61 \cdot 10{,}^{-5}$	$7{,}81 \cdot 10{,}^{-8}$
Benzol	2,291	$6{,}24 \cdot 10.^{-5}$	$4{,}68 \cdot 10{,}^{-8}$

Eine Prüfung des Zusammenhanges mit der Dichte, insbesondere eine Prüfung der Clausius-Mosotti (Lorenz-Lorentz)schen Formel war bei allen drei untersuchten Flüssigkeiten unmöglich, da der Kompressibilitätskoeffizient für verschiedene Drucke nicht hinreichend genau bekannt ist.

Eine besondere Bedeutung in dieser Hinsicht besitzen dagegen die Messungen Waibels an Luft bei verschiedenen Drucken. Nachdem bereits Tangl (103) sowie Occhialni und Bodaren (73) die Druckänderung der Dielektrizitätskonstanten atmosphärischer Luft gemessen hatten, deren Versuchsergebnisse sich jedoch immerhin um 1,5 vom Hundert voneinander unterscheiden, unternahm es Waibel, die Versuche mit einer Genauigkeit zu wiederholen, die der bei den untersuchten Flüssigkeiten genau entsprach (107).

Hier war es nun möglich, da die den einzelnen gemessenen Drucken und Temperaturen entsprechenden Dichtenwerte der Luft bekannt sind, die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Dichte zu untersuchen und die theoretischen Formeln auf ihre Übereinstimmung mit dem Experiment zu prüfen.

In der nachfolgenden Tabelle IX sind die Werte der Dichte der Luft bei den einzelnen Versuchen neben die experimentell gefundenen Werte ε der Dielektrizitätskonstanten bei diesen Dichten gestellt. Die nachfolgenden drei Spalten enthalten die Werte für die Funktionen $\mathfrak{N}'$ nach Newton, $\mathfrak{N}''$ nach Clausius-Mosotti

Tabelle IX.

Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Luft von der Dichte.

Dichte ϱ bezogen auf Luft von 0° u. 760 mm als Einh.	ε gemessen	Gewicht der Messung	Newtons Funktion $\frac{\varepsilon - 1}{\varrho} \cdot 10^6$	Clausius-Mosottis Funktion $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho} 10^7$	logar. Mischgs.-Funkt. $\frac{\log \varepsilon}{\varrho} \cdot 10^7$	ε_0 bei 0° C u. 760 mm Druck berechnet nach: Newton	Clausius-Mosotti	logarith. Mischungs-Funktion
10,17	1,00594	1	584	1943	2529	1,000584	1,000583	$1{,}000582_5$
19,48	1,01138	2	584	1940	2523	1,000584	1,000582	$1{,}000581_1$
28,85	1,01696	3	589	1952	2531	1,000589	1,000586	$1{,}600583_1$
38,25	1,02249	4	588	1945	2525	1,000588	1,000584	$1{,}000581_7$
Mittelwerte unter Berücksichtigung des Gewichtes der einzelnen Messungen						1,000587	1,000584	$1{,}000582_1$
Summe der Abweichungen vom Mittel mal 10^6						9	5	$2{,}_8$

(Lorenz-Lorentz), und $\mathfrak{N}^{IV}$ nach der logarithmischen Mischungsregel. Wie man sieht, wächst von den drei betrachteten Funktionen die Newtonsche Funktion mit wachsender Dichte, zeigt also jedenfalls nicht die zu erwartende Konstanz. Dagegen weist der Ausdruck $\mathfrak{N}'''$ nach Clausius-Mosotti (Lorenz-Lorentz) schon eine erhebliche Konstanz auf; immerhin sind auch hier die beiden Werte bei den höheren Druckdifferenzen merklich größer als die beiden Werte bei den geringeren Druckunterschieden. Bei der Funktion $\mathfrak{N}^{IV} = \frac{1}{\varrho} \log \varepsilon$ ist ein Gang des Wertes mit wachsendem Drucke überhaupt nicht mehr feststellbar.

In den drei letzten Spalten der Tabelle IX sind schließlich die Funktionen $\mathfrak{N}'$, $\mathfrak{N}''$, $\mathfrak{N}'''$, $\mathfrak{N}^{IV}$ der Reihe nach benützt, um den Wert der Dielektrizitätskonstante für 760 mm Druck und 0° Celsius aus jedem einzelnen Experimentalwert zu berechnen. Den erperimentell gemessenen Werten von ε sind noch nach Waibel die den einzelnen Werten zukommenden Gewichte beigefügt, mit denen sie in die Mittelwerte eingehen.

Geht man von einem Wert ε als Ausgangsdichte aus und berechnet daraus die nach den verschiedenen Formeln sich ergebenden Werte für eine geringere Dichte, so führt, wie das Diagramm (Fig. 7) anschaulich macht, die lineare Kurve (entsprechend der Newtonschen Funktion) auf den höchsten, die logarithmische Kurve auf den niedersten Wert für ε_0; die Clausius-Mosottische Funktion (Lorenz-Lorentz) führt auf einen zwischen beiden liegenden Wert. Genau dieses zeigt die vorletzte Zeile der Tabelle. Es ergibt sich aus den Messungen von Waibel für Luft von 0° C und 760 mm *Hg*-Druck:

nach Newtons Funktion . . 1,000587
nach Clausius-Mosotti . . 1,000584
nach der logarithmischen Funktion $1{,}000582_1$

Den tatsächlichen Verhältnissen kommt jene dieser drei Funktionen am nächsten, deren Anwendung zur Berechnung von ε_0 die untereinander am besten übereinstimmenden Werte liefert; diese Übereinstimmung ist am geringsten, wie von Waibel hervorgehoben, für die Newtonsche Funktion $\frac{\varepsilon - 1}{\varrho}$, sie ist wesentlich besser für die Funktion nach Clausius und Mosotti $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho}$; sie ist aber zweifellos am besten für die logarithmische Funktion $\frac{\log \varepsilon}{\varrho}$.

Als derzeitig wahrscheinlichster Wert für die Dielektrizitätskonstante der Luft bei 0° C und 760 mm Druck hat daher

$$\varepsilon_0 = 1{,}000582$$

zu gelten.

VI.

Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten unter hohem Druck.

Was die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten flüssiger Dielektrika anlangt, so ermöglichen die hohen Werte derselben bei Wasser und Alkohol einen interessanten Vergleich zwischen der Funktion $\mathfrak{N}'''$ nach Clausius-Mosotti und zwischen der logarithmischen Funktion $\mathfrak{N}^{IV}$, weil für diese beiden Flüssigkeiten die Konstantsetzung beider Funktionen total verschiedene Werte liefert.

Rudorf (87) berechnet, daß nach der Formel $\mathfrak{N}''' =$ const die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei 500 Atmosphären Druck

$$\varepsilon = 198$$

betragen müßte, wenn man $\varepsilon_0 = 80$ und den Amagatschen Wert $\beta = 0{,}0000439$ für den Kompressionskoeffizienten in diesem Bereich zugrundelegt. Tatsächlich wächst nach Röntgen (84) die Dielektrizitätskonstante des Wassers

bei Steigerung des Druckes auf 500 Atmosphären noch nicht um 1 Proz.

Demgegenüber liefert $\mathfrak{N}^{IV} = \frac{\log \varepsilon}{\varrho} = \text{const}$ unter den gleichen zahlenmäßigen Annahmen

$$\varepsilon = 88.$$

Das ist zwar auch ein zu hoher Wert, aber jedenfalls kein so aus der Größenordnung herausfallender Wert, wie der nach der Clausius-Mosottischen Formel sich ergebende $\varepsilon = 198$[1]).

Berechnet man umgekehrt nach der logarithmischen Formel aus der Änderung der Dielektrizitätskonstante mit dem Druck (Dichte) den Kompressionskoeffizienten, so erhält man etwa $\beta = 0{,}00001$. Dies ist gerade der nach Amagat für die allerhöchsten Drucke (bei 10000 Atmosphären), bei denen der Kompressionskoeffizient nur wenig mehr sich ändert, festgestellte Wert dieses Koeffizienten.

Ähnlich ist das Ergebnis der Rechnung bei Alkohol. Die Clausius-Mosottische Formel liefert, wenn die Dielektrizitätskonstante bei normalem Druck mit $\varepsilon_0 = 25$ angesetzt wird und als Kompressionskoeffizienten nach Amagat $\beta = 0{,}00008$ verwendet wird, für einen Druck von 500 Atmosphären den unmöglichen Wert $\varepsilon = 38{,}4$. Die logarithmische Funktion dagegen liefert $\varepsilon = 28{,}5$; zwar auch zu hoch, doch ist die große Unsicherheit wegen der nicht genauen Kenntnis der wahren Kompressibilität des von Röntgen verwendeten Alkohols zu berücksichtigen.

Für Flüssigkeiten mit kleinen Werten der Dielektrizitätskonstanten stimmen die Clausius-Mosottische und die logarithmische Funktion etwa gleich gut mit den Versuchsergebnissen; eine schärfere Prüfung und Entscheidung läßt sich, wie schon erwähnt, in diesen Fällen nicht durchführen, weil der Gang der Kompressibilität mit dem Drucke hierfür nicht genügend genau bekannt ist.

Jüngst hat M. Grützmacher (45) eine Reihe von Dielektrizitätskonstanten von Mischungen bei verschiedener Temperatur gemessen. Nach seiner Angabe werden die Versuche durch keine der damals bekannten Formeln wiedergegeben. Aber auch die Silbersteinsche Formel

$$\varepsilon = \frac{V_1\varepsilon_1 + V_2\varepsilon_2}{V_1 + V_2} \qquad (96)$$

unter Berücksichtigung des Pulfrichschen Kontraktionskoeffizienten

$$c = \frac{v_1 + v_2 - V}{v_1 + v_2}$$

gibt ebensowenig die Ergebnisse der Versuche hinreichend vollkommen wieder. Die Überprüfung der Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse Grützmachers mit den Werten, die nach der logarithmischen Mischungsregel folgen, steht noch aus.

VII.

Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur.

Insofern als jede Temperaturänderung mit einer Dichtenänderung einhergeht, hat man auch die Konstanz der Formeln für die spezifische Dielektrizitätskonstante, bzw. für die spezifische Refraktion bezüglich der durch Temperaturänderungen hervorgerufenen Dichteunterschiede geprüft. In seinem zusammenfassenden Berichte kam Rudorf (87), insbesondere auf Grund der Arbeiten von Eversheim, Tangl u. a., zu dem Schlusse, daß $\mathfrak{N}''' = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho}$ Temperaturänderungen gegenüber keine Konstante, „sondern eine ausgesprochene Funktion der Temperatur ist, und zwar muß diese Funktion eine ziemlich komplizierte sein, da der Gang der $\mathfrak{N}'''$-Werte nicht immer derselbe ist".

Ist eine Funktion $\mathfrak{N}$ als spezifische Dielektrizitätskonstante (oder spezifische Brechbarkeit) gegenüber Änderungen des Druckes sowie auch insbesondere gegenüber Änderungen der Konzentration in Gemischen, als konstant erkannt, und beruht diese Konstanz auf dem vom betrachteten Körper im Verhältnis zum Gesamtvolum wirklich eingenommenen Raum, wobei die übrigen Eigenschaften der konstituierenden materiellen Teilchen ungeändert bleiben, so kann man eine gleiche Konstanz einer solchen Funktion N gegenüber Dichteänderungen, die durch Temperaturunterschiede verursacht sind, wobei also wesentliche Änderungen des Energieinhaltes der einzelnen Teilchen eintreten, von vornherein gar nicht erwarten.

Tatsächlich ist die Funktion nach Clausius-Mosotti, aber auch die logarithmische Funktion, die reinen Dichteänderungen gegenüber, wie hier gezeigt ist, sich so gut bewährt, Temperaturänderungen gegenüber nicht konstant, ja die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten des Brechungsverhältnisses sind hier im allgemeinen größer als bei Konstantsetzung des Clausius-Mosottischen Ausdruckes.

Dieses Verhalten sei beispielsweise an den

1) Es muß bemerkt werden, daß die Newtonsche und die Beer (Dale-Gladstone)sche Formel unter sonst gleichen Annahmen zu den Werten 81,6 bzw. 82,9 führen, die der Röntgenschen Messung nach zwar auch zu groß sind, aber immerhin kleiner als der vorgenannte Wert.

Tabelle X (z. T. nach Tangl).

Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten.

Untersuchte Flüssigkeit	Temperatur	Dichte oder spezifisches Volum	ε Dielektrizitätskonstante berechnet nach		
			beobachtet	$\mathfrak{R}''' =$ const	$\mathfrak{R}^{IV} =$ const
Benzol	0°	$v_0 = 1{,}1110$	2,322		
„	200°	$v = 1{,}5146$	1,929 [1])	1,868	1,855
Schwefelkohlenstoff	0°	$\varrho_0 = 1{,}2930$	2,676		
	60°	$\varrho = 0{,}9290$	2,118	2,040	2,029
Chloroform	0°	$v_0 = 0{,}6552$	5,265		
„	200°	$v = 0{,}7072$	4,218	4,582	4,660

1) Hier hat sich in die Arbeit von Tangl ein Druckfehler eingeschlichen, indem es dort fälschlich 1,029 statt 1,929 heißt; leider ist dieses Versehen auch in die zusammenfassende Arbeit von Rudorf übergegangen.

Ergebnissen aufgezeigt, die Tangl (104) für einige Flüssigkeiten erhalten hat (Tabelle X).

Die grundsätzliche Klärung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante hat die Debyesche Theorie der festen elektrischen Momente gebracht (26) (25)[1]).

Debye geht von der Feststellung aus, daß die klassische Theorie der gleichsam elastisch gebundenen Elektronen, die zu veränderlichen, vom jeweils herrschenden Felde hervorgerufenen Momenten führt und die sich für die Erforschung der Dispersion und des Zeeman-Effektes unstreitig bewährt hat, für sich allein vollkommen versagt, wenn man sie zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrika heranziehen will.

Während nämlich von einer Reihe Autoren, insbesondere von Abegg und Seitz (0), bereits zur Zeit der ersten Abhandlung von P. Debye eine starke Zunahme der Dielektrizitätskonstante bei Abnahme der Temperatur bis zu tiefen Werten festgestellt war, führt die eingangs gekennzeichnete Theorie der variablen Momente stets auf die Temperaturunabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante als Ergebnis.

Hier setzt nun die Debyesche Theorie der Dielektrika ein, indem sie denjenigen Körpern, die eine echte Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten zeigen, feste molekulare Momente zuschreibt, die auch ohne Einwirken eines äußeren Feldes im Isolator vorhanden sind.

Die klassische Theorie der veränderlichen Momente führt unter den folgenden Annahmen:

1. Die Dielektrizitätskonstante des Äthers $= 1$.
2. Das Molekül nimmt im Felde F ein ihm proportionales Moment an, etwa $\gamma \cdot F$.

1) Vgl. hierzu Arbeiten von J. Kroò (56a) und J. J. Thomson (104a).

3. Das an dem Molekül angreifende, sogenannte innere Feld F setzt sich zusammen aus dem äußeren Felde E und aus einem der Polarisation P pro Raumeinheit proportionalen Betrag

$$E' = \nu \cdot P$$

zu der charakteristischen Funktion

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - \frac{\nu - 4\pi}{\nu}} = \text{const} \cdot \varrho$$

Dieselbe ist nur von der Dichte und den spezifischen dielektrischen Eigenschaften des Körpers abhängig, dagegen von der Temperatur unabhängig. (Es ist const $= \nu \cdot z \cdot \gamma$, wo γ die molekulare Polarisierbarkeit, z die Anzahl der polarisierbaren Moleküle in der Masseheinheit bezeichnet.)

Nimmt man als weitere Annahme hinzu:

4. Der Anteil der Polarisierung, der zu dem inneren Felde $F = E + \nu P$ beiträgt, lasse sich ausdrücken durch $\nu = \frac{4\pi}{3}$,

so geht die oben angeführte charakteristische Funktion über in

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \text{const} \cdot \varrho,$$

also in den Clausius-Mosottischen Ausdruck.

Debye (24) zeigt zunächst, daß dieser charakteristische Ausdruck, insbesondere also die molekulare Polarisierbarkeit γ, in ihrem zeitlichen Mittelwert auch dann konstant, d. h. temperaturunabhängig bleibt, wenn angenommen wird, daß die innere Ladung der Moleküle gemäß dem Boltzmann-Maxwellschen Prinzip an der Temperaturbewegung teilhabe.

Man bekommt nämlich unter Berücksichti-

gung dieser Annahme für den Mittelwert des molekularen Momentes

$$\bar{m} = \frac{e^2 F}{f}$$

(e = Elementarladung, f = Kraft im Abstande 1 auf das quasielastisch gebunden gedachte Molekel),

also genau den gleichen Wert, den man auch ohne Berücksichtigung der Temperaturbewegung sofort erhält.

Erst die Debyesche Annahme fester, ohne äußeres Feld bestehender elektrischer Momente führt zu der verlangten Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Isolatoren. Die Möglichkeit von Molekülen mit festen Momenten wird nach Debye nahe gelegt durch Elektrolyte, wo die Moleküle in Lösung sogar in entgegengesetzt geladene Ionen zerfallen können. Ja, das Vorhandensein fester Momente wird die Regel bilden, da das Nichtvorhandensein derselben an die Erfüllung bestimmter Symmetriebedingungen geknüpft ist. Wie hier nur gestreift werden soll, muß auch gewissen Atomen ein festes Moment zu eigen sein, z. B. dem H-Atom mit elliptischer Elektronenbahn nach Sommerfeld; dieses steht zum Stark-Effekt in unmittelbarer Beziehung.

Beim Anlegen eines äußeren Feldes werden diese festen Momente vom Absolutwerte μ bestrebt sein, sich in die Richtung des Feldes einzustellen. Mit Hilfe eines Verfahrens, das an das von Langevin zur Erklärung des Curieschen Gesetzes anklingt, folgt als zeitlicher Mittelwert für ein starres Moment μ im Felde F

$$\bar{m} = \frac{\mu^2}{3kT} \cdot F.$$

Fügt man noch die Deformierbarkeit des Molekels unter Annahme quasielastischer Bindung hinzu, so ergibt sich für die sogenannte Molekularpolarisation P, d. i. für den charakteristischen Ausdruck nach Clausius-Mosotti, multipliziert mit dem Quotienten Molekulargewicht M durch Dichte ϱ, also für

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho},$$

ein aus zwei Summanden bestehender Ausdruck, von denen der erste Summand (Deformation) temperaturunabhängig, der zweite dagegen (Orientierung der festen Momente) temperaturabhängig ist:

$$P = \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

oder kurz

$$PT = a + bT,$$

d. h. also, PT soll eine lineare Funktion der Temperatur sein. Will man statt dessen die unmittelbar durch das Experiment zu verifizierende Beziehung zwischen P und T ins Auge fassen, so muß sich diese darstellen ohne Rücksicht auf den für die Koordinaten gewählten Maßstab als eine gleichseitige Hyperbel, deren horizontale Asymptote um b gegen die Abszissenachse gehoben ist.

Die experimentelle Prüfung ergab für Gase eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Hierüber liegen Messungen vor von Baedeker (14), Jona (52) und neuestens Messung von Zahn (114, 115) und Smyth (97, 98, 100, 101) in der Phys. Review und im Journ. of the Amer. Chem. Soc. Von C. T. Zahn wurden HCl, HBr, HJ untersucht. Das Temperaturgesetz wurde bestätigt. Die Momente sind:

$$\mu_{HCl} = 1{,}034 \cdot 10^{-18},$$
$$\mu_{HBr} = 0{,}788 \cdot 10^{-18},$$
$$\mu_{HJ} = 0{,}382 \cdot 10^{-18}.$$

Von C. P. Smyth und C. T. Zahn gemeinsam wurde nachgewiesen, daß eine Doppelbindung allein, wie in Äthylen, kein Moment hervorruft. Sobald aber die Doppelbindung unsymmetrisch im Molekül liegt wie bei α-Buthylen:

$$\begin{array}{cccc} H & & H & H \\ C = & C - & C - & CH, \\ H & H & H & H \end{array}$$

ist das Moment ($\mu = 0{,}37 \cdot 10^{-18}$) wieder vorhanden.

Die beigegebene Tabelle XI zeigt nach Messungen von Jona den Zusammenhang zwischen Temperatur T und Molekularpolarisation P; die dritte Spalte gibt die um b verringerten Ordinatenwerte und die vierte Spalte endlich zeigt, in welchem Maße die von der Theorie geforderte Konstanz des Produktes

$$(P - b) \cdot T = a$$

erfüllt ist.

Tabelle XI (nach Jona).

Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation P für Ammoniakgas.

T	P	$P - b$	$a = (P - b) \cdot T$
292,2	57,57	52,12	15229
309,0	55,01	49,56	15314
333,0	51,22	45,77	15241
387,0	44,99	39,54	15392
413,0	42,51	37,06	15306
446,0	39,59	34,14	15222
448,0	39,50	34,05	15244

Von grundsätzlicher Wichtigkeit ist, daß man aus der Gleichung für a, nämlich

$$a = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu^2}{3kT},$$

das permanente elektrische Moment μ berechnen kann. Setzt man für die Loschmidtsche Zahl $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ und für die molekulare Gaskonstante $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$, so ergibt der für Ammoniak von Jona experimentell gefundene Wert $a = 15{,}250$ für das feste molekulare Moment dieser Substanz den Wert

$$\mu = 1{,}56 \cdot 10^{-18}.$$

Dies stimmt der Größenordnung nach mit dem zu erwartenden Werte sehr gut überein, wenn man berücksichtigt, daß die Elektronenladung $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ Einheiten ist und daß die Dimensionen des Moleküls von der Ordnung 10^{-8} cm sind. Es sei erwähnt, daß in letzter Zeit Pauli (75) die Grundlagen der obigen Rechnung einer Revision im Sinne der Quantenstatistik unterzogen hat. Die Paulischen Rechnungen ergaben in Übereinstimmung mit dem Vorausgegangenen als Beitrag der festen Momente ein mit $\frac{\mu^2}{kT}$ proportionales Glied, nur trat statt des Faktors $^1/_3$ der Faktor 1,5367 auf. Daraus würde für das permanente Moment etwa der halbe Wert des aus der klassischen Statistik sich ergebenden folgen.

Im Gegensatz zu dieser Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei Gasen kann für Flüssigkeiten eine Übereinstimmung mit der Erfahrung in gleichem Maße nicht erwartet werden. Die Voraussetzung der Theorie, daß die Moleküle einzeln frei beweglich sind und sich gegenseitig nicht behindern, trifft für Moleküle in Flüssigkeiten im allgemeinen nicht mehr zu. Überdies tritt vielfach als weitere Sekundärerscheinung eine Assoziation auf, die selbst wieder wesentlich von der Temperatur abhängig ist. Man kann wohl aus der von Drude vielfach beobachteten anormalen Dispersion im Gebiete der elektrischen Wellen von der Größenordnung 1—10 cm schließen, daß auch hier feste Momente vorhanden sind (28) (24). J. H. Tummers hat die Relaxationszeit der Kerrschen Doppelbrechung theoretisch nach dem von P. Debye für die dielektrische Dispersion angewendeten Verfahren berechnet, wobei die Formeln indessen für räumliche Drehungen verallgemeinert wurden. Dagegen ist es bei Flüssigkeiten nicht ohne weiteres zulässig, die mitgeteilte Formel zur numerischen Berechnung der molekularen festen Momente zu verwenden. In manchen Fällen würde sie zu negativen Werten für a führen, was natürlich im Hinblick auf die wesentlich positive Natur des Ausdruckes $\frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}$ unmöglich ist. Für Flüssigkeiten wird man sich nach dem gegenwärtigen Stande somit zu beschränken haben auf die Untersuchung verdünnter Mischungen eines mit Dipolen ausgestatteten Körpers mit einer mit symmetrischen Molekülen ausgestatteten, also dipollosen Substanz. Zur zahlenmäßigen Festlegung der Momente wird man Beobachtungen der Dielektrizitätskonstante des Dampfes der betreffenden Flüssigkeit heranzuziehen haben. Auf eine weitere Ausführung dieses Gegenstandes im einzelnen darf unter Hinweis auf die ausführliche Darstellung, die Debye in dem jüngst erschienenen VI. Bande des Handbuches der Radiologie gegeben hat, um so mehr verzichtet werden, als die Theorie der Temperaturabhängigkeit nicht unmittelbar mit dem Hauptthema des Referates zusammenhängt (24).

Es seien nur noch zwei Bemerkungen angefügt, die sich auf den Zusammenhang der von Debye verwendeten Ansätze mit der Wienerschen Mischformel einerseits und mit der logarithmischen Mischforme andererseits beziehen. Wiener gibt für seine Mischungsformel mehrere Formen an

$$(1) \quad \frac{\varepsilon - \frac{u}{2}}{\varepsilon + u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \frac{u}{2}}{\varepsilon_1 + u} + \vartheta_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \frac{u}{2}}{\varepsilon_2 + u}, \quad (308)$$

$$(2) \quad \frac{\varepsilon - \varepsilon_u}{\varepsilon + u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_u}{\varepsilon_1 + u} + \vartheta_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_u}{\varepsilon_2 - u}, \quad (306)$$

$$(3) \quad \frac{1}{\varepsilon + u} = \frac{\vartheta_1}{\varepsilon_1 + u} + \frac{\vartheta_2}{\varepsilon_2 + u}, \quad (303)$$

$$(4) \quad \frac{\varepsilon}{\varepsilon + u} = \frac{\vartheta_1 \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + u} + \frac{\vartheta_2 \varepsilon_2}{\varepsilon_2 + u}, \quad (304)$$

$$(5) \quad \frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + u}, \quad (305)$$

Von diesen Gleichungen scheint (2) allgemeiner zu sein als (1), denn (2) geht aus (1) hervor, indem die Größe $\frac{u}{2}$ im Zähler ersetzt ist durch eine weitere, zunächst vollkommen unbestimmt gelassene Größe ε_u. Dies ist jedoch nicht der Fall; Gleichung (2) enthält nämlich ε_u überhaupt nicht wirklich, sondern nur scheinbar. Rechnet man aus und setzt, wie angenommen, $\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1$, so fällt die Größe ε_u aus (Gl. 2) ganz heraus und alle Gleichungen (1 bis 4) gehen über in die gemeinsame Gleichung (5). Daraus ergibt sich zunächst, daß der Summand im Zähler der Wienerschen Mischformel überhaupt irrelevant ist. Wesentlich dagegen ist der Summand im Nenner. Dieser Summand ist in der Formel von Lorenz-Lorentz gleich 2 und wurde von Wiener durch die vorläufig unbestimmte, von der Natur des Aggregates abhängige Größe u ersetzt. Hier ergibt sich ein Berührungspunkt mit den Debyeschen Entwicklungen, wo gleichfalls im Nenner des

charakteristischen Ausdruckes die Größe 2 durch eine zunächst unbestimmte Größe $\frac{4\pi - \nu}{\nu}$ ersetzt wird.

Aus der dritten der angeführten Formen der Wienerschen Mischungsgleichung ist besonders übersichtlich zu ersehen, daß das Wienersche Proportionalitätspostulat nur erfüllt ist, wenn u selbst proportional ε ist, wie ausführlich bereits in Kap. II dieses Referats dargelegt ist.

Was die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten anlangt, so ergeben die Messungen von Abegg und Seitz (o), daß nicht der mit der absoluten Temperatur T multiplizierte Ausdruck von Clausius und Mosotti, sondern der Logarithmus der Dielektrizitätskonstante für sich allein eine lineare Funktion der Temperatur T ist. Diese numerische Übereinstimmung ist von großer Vollkommenheit. Sie ist aber vor allem dadurch bemerkenswert, daß die Neigung aller Geraden vollkommen gleich ist, so daß eine vom Material unabhängige universelle Konstante auftritt, und zur Darstellung der ganzen Verhältnisse eine einzige individuelle Konstante genügt, z. B. der Abschnitt der parallelen Geradenschar auf der positiven Ordinatenachse. Diesen Tatbestand hat übrigens Abegg schon in seiner ersten Arbeit im wesentlichen zum Ausdruck gebracht durch die von ihm dort angeführte Formel

$$\varepsilon = \text{const} \cdot e^{-bT}; \quad b = 0{,}005\,226.$$

Es ist immerhin interessant, daß hier zum erstenmal der Logarithmus der Dielektrizitätskonstante an Stelle des Clausius-Mosottischen Quotienten in der Rolle des charakteristischen Ausdruckes auftritt:

$$\lg \varepsilon = a - bT.$$

Die Differentialgleichung, die zu diesem experimentellen Ergebnis von Abegg führt, würde aussagen, daß bei dichten, aber raumgitterlosen Packungen die Änderung der Dielektrizitätskonstante infolge irgendeiner bestimmten kleinen Temperaturänderung abhängig ist einerseits von der Größe der Temperaturänderung, andererseits von der Größe der der Veränderung unterworfenen Dielektrizitätskonstante und sonst von nichts.

In neuerer Zeit hat R. Gans (42) versucht, eine erweiterte Theorie der Temperaturabhängigkeit der Dielektrika aufzustellen unter Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflußbarkeit der elektrischen Dipole, die die Debyesche Theorie als Sonderfall in sich enthält. Nachdem schon Ch. P. Smyth (101) festgestellt hatte, daß die einfache Debyesche Formel für die Temperaturabhängigkeit

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = b + \frac{a}{T}$$

bei flüssigen Phasen nicht gilt, hat neuestens L. Kockel (56) mit den modernen Hilfsmitteln der Kapazitätsmessung die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Wassers und einiger wäßriger Lösungen von der Temperatur bestimmt. „Die Ergebnisse an Wasser zeigen mit der Debyeschen Theorie gar keine, mit der Gansschen nur angenäherte Übereinstimmung". Dagegen stellt Kockel fest, daß sich die Werte der Dielektrizitätskonstante für Wasser im ganzen Versuchsbereich zwischen 0^0 und 100^0 C darstellen lassen durch den Logarithmus der Dielektrizitätskonstante als „charakteristische Funktion". Bezeichnet $\varepsilon_0 = 87{,}9$ die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei 0^0 C, so ergab sich

$$\log \varepsilon_0 = \log \varepsilon_0 - 0{,}0047\, t$$

in naher Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Exponentialkoeffizienten für die Alkoholreihe nach Abegg.

Einen Ansatz für die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsverhältnisses unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den unmittelbar benachbarten Elektronen gab auch R. Lundblad (69). Er verwendet seine Formel außer zur Darstellung dieser Abhängigkeit auch zur Ermittlung innermolekularer Entfernungen durch Dispersionsmessungen. Bei Wasserstoff ergab sich so als Abstand $r = 1{,}021 \cdot 10^{-8}$ cm in Übereinstimmung mit gastheoretischen Ergebnissen.

VIII.

Anisotrope Mischkörper.

Anisotrope Anordnung der Mischkörper und die durch sie hervorgerufene Verschiedenheit der Materialkonstanten (spezifischer Widerstand, Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante, Permeabilität usw.) in verschiedenen Richtungen haben auf optischem Gebiete die bemerkenswerte Folge, daß für eine bestimmte Strahlrichtung im allgemeinen nicht mehr ein einziger Wert des Brechungsverhältnisses angegeben werden kann, sondern daß das scheinbare Brechungsverhältnis des Mischkörpers außerdem noch abhängig ist von der Richtung des elektrischen Kraftvektors bzw. von der Polarisationsebene des Strahles. Das heißt, durch anisotrope Anordnung an sich isotroper Bestandteile treten im allgemeinen der Doppelbrechung bei Kristallen analoge Erscheinungen auf.

1. Die „lamellare Doppelbrechung".

Auf Grund seiner Arbeiten zum Nachweise stehender Lichtwellen durch geschichtete Ab-



lagerungen in Gelatinehäutchen, wie sie Lippmann bei der Farbenphotographie benutzt, wurde O. Wiener zur theoretischen Untersuchung des vorliegenden Problemes geführt, der bereits 1902 hierüber einen Vortrag vor der Akademie der Wissenschaften zu Leipzig unter dem Titel „Zur Theorie des optischen Verhaltens von Mischkörpern mit geschichtetem Bau" gehalten hat (113). 1904 gelang es F. Braun (19) doppelbrechende Körper aus isotropen Bestandteilen experimentell herzustellen und die dabei auftretenden Tatsachen an einfachen Anordnungen qualitativ festzustellen. „Geschichtete Dielektrika verhalten sich, wenn ihre Struktur klein ist gegen eine Wellenlänge, wie ein homogenes doppelbrechendes Mittel". Es hatten sich dabei auch verhältnismäßig große Unterschiede der Dielektrizitätskonstanten in den verschiedenen Richtungen ergeben. Diese Veröffentlichung Brauns veranlaßte O. Wiener (112) zu einer Mitteilung seiner bisherigen theoretischen Ergebnisse unter dem Titel „Lamellare Doppelbrechung". In dieser Abhandlung weist Wiener darauf hin, daß schon in dem sehr einfachen Falle des aus parallelen ebenen Schichten aufgebauten Mischkörpers für eine schräge Einfallsrichtung ein einheitliches optisches Brechungsverhältnis für den Mischkörper nicht besteht, sondern daß dessen Wert ein anderer ist, je nachdem die Polarisationsebene der auftreffenden Wellen die Achse des geschichteten Körpers enthält oder ob sie hierzu senkrecht steht. Der Schichtkörper verhält sich somit gerade so wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse zusammenfällt mit der Normalen auf die Schichtungsebenen.

Für einen Strahl in der Richtung des Lotes auf die Schichten (Hauptachse) liegt der elektrische Kraftvektor, mag seine Polarisationsebene sein welche immer, stets parallel zu den Trennungsebenen der Schichten. Die, den Mischkörper aufbauenden Bestandteile sind daher der auftretenden Konvektionsströmung gegenüber unter allen Umständen parallel geschaltet. In diesem Falle addieren sich die Leitfähigkeiten λ bzw. die Dielektrizitätskonstanten ε:

$$\lambda = \vartheta_1 \cdot \lambda_1 + \vartheta_2 \lambda_2, \quad \varepsilon = \vartheta_1 \varepsilon_1 + \vartheta_2 \varepsilon_2 \text{ [1]}$$

und unter Heranziehung der Maxwellschen Beziehung folgt als Brechungsverhältnis in der Richtung der Hauptachse:

$$n_0^2 = \vartheta_1 n_1^2 + \vartheta_2 n_2^2.$$

Für einen Strahl parallel zur Trennungsebene der Schichten sind dagegen zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Polarisationsebene enthält die Hauptachse. Dann liegt der elektrische Kraftvektor parallel zu den Schichtebenen wie im Vorausgegangenen und das Brechungsverhältnis für den Mischkörper hat wieder den Wert:

$$n_0^2 = \vartheta_1 n_1^2 + \vartheta_2 n_2^2.$$

2. Die Polarisationsebene steht zur Hauptachse normal. In diesem Falle ist der elektrische Kraftvektor der Hauptachse parallel und steht auf den Schichtebenen normal. Demzufolge addieren sich nicht die Dielektrizitätskonstanten (die Leitfähigkeiten), sondern deren Reziproca (die Widerstände):

$$\frac{1}{\lambda} = \vartheta_1 \cdot \frac{1}{\lambda_1} + \vartheta_2 \cdot \frac{1}{\lambda_2}; \quad \frac{1}{\varepsilon} = \vartheta_1 \cdot \frac{1}{\varepsilon_1} + \vartheta_2 \cdot \frac{1}{\varepsilon_2}$$

und somit

$$\frac{1}{n_a^2} = \vartheta_1 \cdot \frac{1}{n_1^2} + \vartheta_2 \cdot \frac{1}{n_2^2}.$$

Für einen beliebigen Neigungswinkel φ der Wellennormalen fand Wiener als Mischverhältnis des „außerordentlichen" Strahles:

$$\frac{1}{n_\varphi^2} = \frac{\cos^2 \varphi}{n_0^2} + \frac{\sin^2 \varphi}{n_a^2},$$

„also genau wie bei den optisch einachsigen Kristallen". Die Brechungsverhältnisse des lamellaren Mischkörpers für den außerordentlichen Strahl in verschiedenen Richtungen erfüllen hiernach eine Ellipse:

$$\frac{x^2}{n_0^2} + \frac{y^2}{n_a^2} = 1,$$

deren Halbachsen die extremen Werte für den ordentlichen und den außerordentlichen Brechungsexponenten sind. Die elementare Wellenfläche ist somit einerseits eine Kugel, andererseits eine Rotationsfläche, die durch Drehung der Kurve vierten Grades

$$\frac{x^2}{n_0^2} + \frac{y^2}{n_a^2} = (x^2 + y^2)^2$$

entsteht.

Wohl hatte bereits Biot (18) geschichtete Kristalle in eine gewisse Parallele zu einem Glasplattensatz gestellt, es geschah aber, um die auftretende Polarisation, nicht die Doppelbrechung zu erklären und Biot war sich dessen bewußt, daß er das grundlegende Phänomen, nämlich die verschiedenen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, nicht begründen konnte. Die Biotsche Idee ist deshalb auch später — zu Unrecht — aufgegeben worden. Erst durch Wieners Untersuchungen wurde man darauf aufmerksam, daß auch bei Abwesenheit von Spannungen u. dergl. einzig infolge des geschichteten Aufbaues des Körpers dieser die Eigenschaft der Doppelbrechung erwirbt.

1) Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die beiden Bestandteile, ϑ bedeutet den Raumanteil, so daß $\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1$.

Von Wichtigkeit für die praktische Anwendung der theoretischen Ergebnisse über lamellare Doppelbrechung ist schließlich die von Wiener in der gleichen Abhandlung aufgeworfene Frage nach den Grenzen für die Dimension der Schichtdicken, innerhalb deren die theoretischen Überlegungen zulässig sind, Dabei kommt er zu dem Schluß, dieser Geltung seien auch nach unten hin Schranken gesetzt durch die Bedingung, daß die einzelnen Schichtdicken nicht so gering werden dürfen, daß benachbarte Lagen sich in ihren optischen Eigenschaften bereits gegenseitig beeinflussen. Nach oben ist die Schranke dadurch gegeben, daß es noch möglich sein muß, „optisch von einem einheitlichen Körper zu sprechen, d. h. die Ungleichförmigkeiten der Mischung müssen sich auf Strecken beschränken, die klein sind gegenüber der Wellenlänge" (109).

Die experimentelle Prüfung der Theorie der lamellaren Doppelbrechung wurde von Schülern Wieners vorgenommen, und zwar auf optischem Gebiete von J. Friedel (41), auf elektrischem von E. Ficker (34) und hat zu ihrer Bestätigung geführt.

Die optische Ableitung gestattete Wiener auch die Erweiterung der Theorie der lamellaren Doppelbrechung auf den Fall, daß die Bestandteile des Schichtkörpers beträchtliche Absorption besitzen durch Einführung des komplexen Brechungsverhältnisses $n - ik$ an Stelle von n. Hierbei bedeutet k den Absorptionskoeffizienten, der in der Formel $e^{-\frac{2\pi d k}{\lambda}}$ die Abnahme der Amplitude darstellt, wenn eine Schwingung von der Wellenlänge λ in Luft eine Gesamtschichtdicke d durchlaufen hat. Die so sich ergebenden Endformeln zeigen, daß und in welchem Grade in verschiedener Richtung polarisierte Strahlen verschieden stark absorbiert werden in einem Körper, der entstanden ist durch den geschichteten Aufbau aus Bestandteilen, die isotrop absorbieren (Turmalineffekt).

2. Die „Stäbchendoppelbrechung".

Der experimentelle Nachweis einer anderen Art der Doppelbrechung infolge anisotroper Anordnung durch Braun (20) und Ambronn (10) gab Veranlassung, einen weiteren einfachen Fall eines regelmäßig-anisotrop aufgebauten Mischkörpers zu entwickeln, der nach Wiener als „Stäbchendoppelbrechung" bezeichnet wird (111). Braun sagt a. a. O.: „Glasfäden gelten als doppelbrechend; sie mögen es auch sein, aber schwach. Man schneidet sich aus Glaswolle ein Bündel möglichst geradliniger Stücke und mache daraus, am besten in einem hohlen Objektträger, eine flache Schicht von etwa 1 mm Dicke. Im Polarisationsmikroskop werden sie zwischen gekreuzten Nicols beim Drehen hell und dunkel: Umgibt man aber ein solches Bündel mit Zedernholzöl ($n = 1{,}51$), so ist der größte Teil der scheinbaren Doppelbrechung verschwunden; in Methylenjodid ($n = 1{,}74$) kommt sie wieder zum Vorschein, natürlich nicht so stark wie in Luft".

Ambronn (10) behandelt a. a. O. namentlich den durch Doppelbrechung und verschieden starke Absorption der beiden Strahlen hervorgerufenen Pleochroismus an verschiedenen Präparaten, die anisotrope Anordnungen isotroper Bestandteile darstellen. Hierher gehören außer dem von Ambronn gefundenen Pleochroismus an ausgezogenen Metallspiegeln auf Glas und Zelluloid die von Ambronn gemeinsam mit Zsigmondy nachgewiesenen Absorptionserscheinungen an gespannten Gelatinestreifen, die mit kolloidalem Gold und Silber gefärbt waren, und die von Siedentopf an gefärbten und deformierten Steinsalzflächen gemachten Beobachtungen.

Es handelt sich dabei um Mischkörper, bei denen irgendwelche, stab- oder säulenförmige Körper in ein Medium eingebettet sind, so daß die „Erzeugenden" der Begrenzungsflächen sämtlich untereinander parallel sind. Schon Rayleigh betrachtete als Spezialfall in ein homogenes Medium eingebettete Kreiszylinder. Durch eine Ableitung analog jener, die zur Formel von Lorenz-Lorentz für den Fall eingebetteter Kugeln führt, wobei er das Newtonsche durch das logarithmische Potential ersetzt, gelangt man für diesen Sonderfall zu folgenden Formeln:

Bedeutet ε_1 die Dielektrizitätskonstante der eingebetteten Zylinder, ε_2 die Dielektrizitätskonstante der Muttersubstanz, ϑ_1 und ϑ_2 die entsprechenden Raumverhältnisse der beiden Bestandteile, so ergibt sich für den Fall, daß die Richtung der elektrischen Kraft zu den Zylinderachsen senkrecht verläuft (Lichtstrahl in der Stäbchenachse), als Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers ε_0 ein Wert, der durch die Beziehung gegeben ist:

$$\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_2}{\varepsilon_0 + \varepsilon_2} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}.$$

Für den Fall dagegen, daß die Kraftlinien in der Richtung der Zylinderachse verlaufen (Lichtstrahl senkrecht zur Stäbchenachse), hat die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers, in diesem Falle mit ε_a bezeichnet, den Wert:

$$\varepsilon_a = \vartheta_1 \varepsilon_1 + \vartheta_2 \varepsilon_2.$$

Bezüglich der Anwendbarkeit auf elektrisches Verhalten einerseits, auf optisches andererseits sowie für den Fall, daß merkliche Absorption

vorhanden ist, liegen die Verhältnisse vollkommen analog wie bei der lamellaren Doppelbrechung[1]).

Der wesentliche Unterschied zwischen „lamellarer" und „Stäbchen"-Doppelbrechung ist dadurch gekennzeichnet, daß zwar in beiden Fällen übereinstimmend eine Symmetrieachse vorhanden ist (Hauptachse), diese Hauptachse jedoch im Falle des lamellaren Aufbaues des Mischkörpers auf den Grenzflächen der Bestandteile normal steht und diese durchsetzt, im Falle des stäbchenförmigen Aufbaues dagegen zu den Begrenzungsflächen parallel verläuft und diese nicht durchsetzt.

Sowohl bei der lamellaren als auch bei stäbchenförmiger Struktur ist der Strahl in der Richtung der Symmetrieachse (Hauptachse) von der Lage seiner Polarisationsebene unabhängig (ordentlicher Strahl). Sowohl bei der lamellaren als auch bei der stäbchenförmigen Struktur existiert ferner eine Richtung der elektrischen Kraft, für welche die Bestandteile des Mischkörpers in reiner „Parallelschaltung" auftreten. Während dies aber für ein Stäbchenaggregat die Richtung der Symmetrieachse ist, ist es für geschichtete Aggregate jede auf der Symmetrieachse senkrechte Richtung. Für diese Richtungen der elektrischen Kraft hat somit die Dielektrizitätskonstante und ebenso der Brechungsexponent den größten überhaupt möglichen Wert. Optisch gesprochen trifft dies also für ein geschichtetes Aggregat zu für den in der Hauptachse verlaufenden Strahl. Der ordentliche Strahl hat somit in diesem Falle maximales Brechungsverhältnis und kleinste Fortpflanzungsgeschwindigkeit, d. h. die lamellare Doppelbrechung ist vom Typus der optisch einachsig negativen Kristalle.

Für Stäbchenaggregate dagegen ist Parallelschaltung für den elektrischen Kraftvektor, also maximale Dielektrizitätskonstante und kleinste Fortpflanzungsgeschwindigkeit gegeben, wenn der elektrische Kraftvektor in der Hauptachse liegt. Optisch trifft dies zu, wenn der Strahl (und gleichzeitig seine Polarisationsebene) zur Hauptachse normal ist. Hier tritt somit der größte Wert des Brechungsverhältnisses (kleinste Fortpflanzungsgeschwindigkeit) beim außerordentlichen Strahl auf; die Stäbchendoppelbrechung ist vom Typus der einachsig positiven Kristalle.

Folgendes verdient vielleicht noch hinzugefügt zu werden. Der größte überhaupt auftretende Brechungsexponent (somit der kleinste Wert der Fortpflanzungsgeschwindigkeit) ist bei gleicher materieller Beschaffenheit und gleichem Raumanteil der das Aggregat zusammensetzenden Bestandteile für eine Schichten- und eine beliebige Stäbchenstruktur gleich groß.

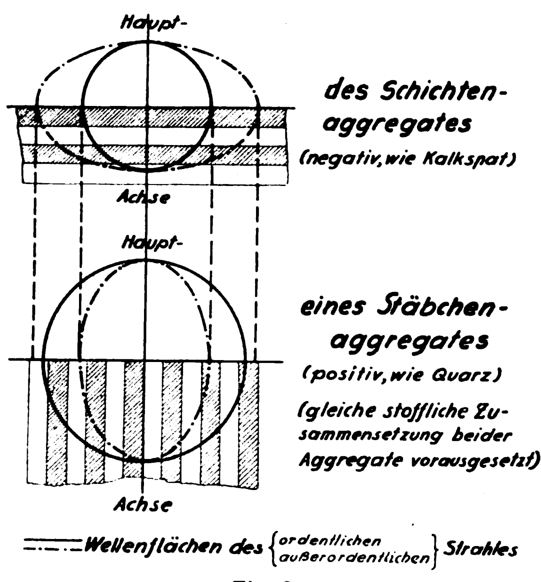


Fig. 8.

Nicht gleich dagegen sind trotz gleicher Bestandteile und übereinstimmenden Raumverhältnisses die kleinsten auftretenden Brechungsverhältnisse für das geschichtete Aggregat einerseits und für die verschiedenen Stäbchenaggregate andererseits. Denn nur bei dem geschichteten Aggregat gibt es stets eine Richtung des elektrischen Vektors — und zwar ist es die Richtung der Hauptachse — für welche die Bestandteile in vollkommener Hintereinanderschaltung aufgebaut sind; diese liefert die kleinste Dielektrizitätskonstante und das kleinste Brechungsverhältnis, somit die größte mögliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die bei gegebener materieller Beschaffenheit und gegebenem Raumverhältnis überhaupt auftreten kann. Der Minimalwert des Brechungsverhältnisses bei der lamellaren Doppelbrechung bildet also für die Minimalwerte aller möglicher Stäbchenaggregate gleicher stofflicher Zusammensetzung die untere Grenze. Die Wellenflächen eines Stäbchenaggregates sind zugleich mit denen des geschichteten Aggregates in der obenstehenden Fig. 8 zusammengestellt. Stäbchendoppelbrechung an Kautschuk bei Zug senkrecht zu den Kraftlinien hat L. Schiller (92) experimentell nachgewiesen.

1) C. Schaefer hat künstliche Aggregate bei Auftreffen elektrischer Schwingungen untersucht und dabei auch noch die Eigenschwingungen der (als klein vorausgesetzten) Bestandteile in Rechnung gezogen. Die obigen, von O. Wiener angegebenen und auf elektrostatischem Wege abgeleiteten Formeln der Stäbchendoppelbrechung ergaben sich als Sonderfall der Rechnung von Schaefer und Stollwitz (90).

Die Anwendung der Theorie des Mischkörpers auf die Anisotropie der organisierten Substanz.

Das Verdienst, die Theorie der Schichten- und Stäbchen-Doppelbrechung auf die in der Natur vorkommenden Mischkörper und zwar sowohl für organische Kristallite, als auch insbesondere auf organisierte Substanz (Gele und pflanzliche, bzw. tierische Gewebe) zuerst umfassend angewendet und dadurch zur endgültigen Klärung der wichtigen Fragen nach dem Ursprung und der Beschaffenheit der Doppelbrechung in der organisierten Substanz beigetragen zu haben, gebührt H. Ambronn (1—12) und seinen Schülern. Nachdem H. Ambronn die Besonderheiten und Anomalien, die bei der Doppelbrechung gewisser organisierter Substanzen auftreten, insbesondere an Kirschgummi, entdeckt und experimentell erforscht hatte, zog er zuerst zur Darstellung der, bei der Doppelbrechung organisierter Substanz auftretenden Erscheinungen die Theorie des Mischkörpers mit Erfolg heran, indem er sie glücklich vereinigte mit der Hypothese der kristallinischen Mizelle von C. Naegeli.

Die Naegelische Hypothese.

In seinem 1858 erschienenen Werk „Die Stärkekörner" stellte C. Naegeli eine bis ins einzelne ausgebildete Hypothese über die molekulare Konstitution der organisierten Substanz auf. Den Ausgangspunkt für diese Theorie bildete das Bestreben, die Erscheinungen des Wachstums, des Quellens und des Schrumpfens organisierter Substanz zu erklären durch die Verwandtschaft bzw. Anziehungskraft zwischen den Substanzteilchen und dem Wasser. Diese Kraft, die abgesehen von der chemischen Beschaffenheit nur abhängig sein konnte von der Oberfläche bzw. von der Größe der Teilchen, aus denen sich die organisierte Substanz aufbaut, erwies sich in den verschiedenen, von Naegeli untersuchten Schichten der Stärkekörner, entsprechend deren verschiedenem Wassergehalt, verschieden. Aus dieser Grundvorstellung folgt somit der für das vorliegende Referat wichtige Schluß Naegelis, daß die Teilchen, welche die organisierte Substanz aufbauen, verschieden groß sein müssen und daher nicht mit den untereinander gleichen Molekülen der quellenden Substanz identisch sein können. Nach Naegeli baut sich somit die organisierte Substanz aus größeren Molekülverbänden auf, die er später „Mizelle" nannte und Naegeli folgert aus seinen Beobachtungen an quellenden und schrumpfenden Körnern und deren verschiedener Wasseraufnahmefähigkeit in verschiedenen Richtungen drei wichtige und grundlegende Eigenschaften der Mizelle:

1. Eine von der Kugelgestalt abweichende Form. (Ungleichheit der durch den Mittelpunkt gezogenen Durchmesser, „Anisodiametrie".)

2. Mehr oder weniger deutlich ausgeprägte regelmäßige Anordnung der anisodiametrischen Mizelle bezüglich der Lage ihrer längsten bzw. kürzesten Durchmesser.

3. Echte kristallinische Struktur der Mizelle mit Eigendoppelbrechung, so zwar, daß er an einer Stelle die Mizelle als „wirklich doppelbrechende Kristalle" bezeichnet.

Bereits frühzeitig war der Unterschied doppelbrechender Substanzen aufgefallen, der darin bestand, daß gewisse Körper, z. B. Glas, schon bei außerordentlich kleinen Gestaltsänderungen eine unverhältnismäßig starke Doppelbrechung zeigten, während man gewisse Zellenmembranen (Caulerpa-Membrane) um mehr als 40 v. H. ihrer Länge dehnen kann, ohne eine merkliche Änderung der Interferenzfarben der Doppelbrechung wahrzunehmen. Dieses Verhalten legte die Vorstellung nahe, daß bei den letztgenannten organischen Stoffen die einzelnen sie aufbauenden Teilchen selbst und nicht etwa die Gestalt und Orientierung derselben in der Einlagerungsflüssigkeit die wahre Ursache ihrer Doppelbrechung sind.

Während die später entwickelten Theorien über den Aufbau der organisierten Substanz, die von Naegeli geschaffenen Vorstellungen der Mizelle, also des Molekülverbandes als kleinsten Teiles der organisierten Substanz beibehalten, so verwarfen sie doch gerade jene Eigenschaft der Mizelle, auf die es am meisten ankommt, nämlich die von Naegeli behauptete Kristallnatur der Mizelle. Hier ist insbesondere die Beugungshypothese von W. Hofmeister und die Spannungstheorie von V. v. Ebner zu nennen. Die Beobachtung an dem bereits erwähnten Kirschgummi führte zu einer lebhaften Diskussion zwischen den Anhängern dieser verschiedenen Vorstellungsweisen. Es hatte sich gezeigt, daß Kirschgummi, Tragantschleim und andere Gummiarten, die sich in ausgetrocknetem, spröden Zustande normal verhalten, nach dem Quellen auf Zug und Druck optisch gerade umgekehrt reagierten wie Glas. Diese Erkenntnis ergänzte H. Ambronn durch folgende wichtige Beobachtung: Wenn man Würfel aus Kirschgummi von einem bestimmten Quellungsgrade rasch zusammendrückt, so entsteht im ersten Augenblick negative Doppelbrechung wie bei Glas. Diese aber geht in einigen Sekunden in die dauernde, anormale positive Doppelbrechung über. Hebt man umgekehrt den auf

einem gepreßten Würfel aus Kirschgummi lastenden Druck plötzlich auf, so tritt im ersten Augenblick statt einer Verkleinerung sogar eine Verstärkung der Doppelbrechung ein. H. Ambronn gab für diese Beobachtung die nachfolgende Erklärung, die in ihrer Einfachheit und Folgerichtigkeit sehr überzeugend wirkt: Die Doppelbrechung des Kirschgummi setzt sich aus zwei Vorgängen entgegengesetzten Charakters zusammen. Der eine Vorgang ist die Doppelbrechung, die auf der mechanischen Beanspruchung des Materials beruht. Sie tritt auch bei Körpern, die überhaupt kein Wasser in sich aufnehmen, wie etwa Glas, auf und kann als Spannungsdoppelbrechung bezeichnet werden. Allein tritt diese Art der Doppelbrechung beim Kirschgummi auf, wenn es vollkommen ausgetrocknet ist. Je mehr Wasser dagegen der Kirschgummi durch Quellung aufnimmt, desto mehr tritt neben der ersten Art der Doppelbrechung die zweite Art in Erscheinung, die darauf beruhen soll, daß die Mizellen bei der Drehung orientiert werden.

Bei hinreichendem Quellungszustand des Kirschgummi kann somit die durch Orientierung der Mizelle zustande gekommene Doppelbrechung die normale Spannungsdoppelbrechung an Stärke übertreffen. Wenn nun aber die Orientierung der Mizelle eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, während die Spannungsdoppelbrechung sich mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Wellen im Medium ausbreitet, so erklärt sich vollkommen ungezwungen die bei raschem Zusammenpressen des Materials von H. Ambronn beobachtete merkwürdige Erscheinung.

Genau entsprechende Beobachtungen hat übrigens in neuester Zeit A. Moehring (70) an einem neuhergestellten Stoff, der Kresol-Gelatine gemacht.

Wenn auch die zuletzt geschilderten Erscheinungen kaum noch einen Zweifel daran lassen konnten, daß wenigstens für Stoffe mit anomaler Doppelbrechung bei mechanischer Beanspruchung Eigendoppelbrechung der Mizelle im Sinne von Naegeli angenommen werden muß, so trat doch diese Auffassung gegenüber der Spannungshypothese immer mehr in den Hintergrund, bis H. Ambronn (4) ein ganz neues Argument für die Kristallnatur sowohl als auch für die räumliche Anisotropie der Teilchen vorbrachte, aus denen sich die organisierte Substanz aufbaut. Er hatte nämlich bei der Untersuchung von gedehnten Zelloidinstreifen gefunden, daß die, von der mechanischen Beanspruchung hervorgerufene Doppelbrechung dieser Streifen in ganz bestimmter Weise abhängig ist von dem Brechungsverhältnis der eingelagerten Flüssigkeit. Das als Einlagerungsflüssigkeit für Zelloidin benutzte Wasser wurde durch immer konzentriertere Lösungen von Kaliumquecksilberjodid ersetzt und es konnte so das Brechungsverhältnis der Einlagerungsflüssigkeit von 1,33 bis 1,71 verändert werden.

Die anfangs in bezug auf die Dehnungsrichtung beobachtete positive Doppelbrechung der gezogenen Gelatinestreifen fiel dabei bis auf Null, ging in eine negative über, um beim Brechungsverhältnis $n = 1,54$ der Einlagerungsflüssigkeit ihren Höchstwert zu erreichen. Bei noch weiterem Anwachsen des Brechungsverhältnisses der verwendeten Halogensalzlösung ging diese negative Doppelbrechung wieder zurück, durchschritt neuerdings den Wert Null und wurde schließlich wieder positiv. Dieses Verhalten erklärt sich zwanglos, wenn man dem Zelloidin eine negative Eigendoppelbrechung zuschreibt, die von einer ihrer Natur nach stets positiven Stäbchendoppelbrechung überlagert wird.

Diese positive Stäbchendoppelbrechung ist, wie aus dem Vorangegangenen bekannt ist, umso größer, je größer der Unterschied zwischen dem Brechungsverhältnis der organischen Substanz und der Einlagerungsflüssigkeit ist. Anfangs ist eine positive Stäbchendoppelbrechung vorhanden, weil das Brechungsverhältnis der Einlagerungsflüssigkeit kleiner ist als das der untersuchten Substanz. Ist dieser Unterschied der beiden Brechungsverhältnisse, also etwa für Wasser als Einlagerungsflüssigkeit, hinreichend groß, so überwiegt die Stäbchendoppelbrechung die Eigendoppelbrechung des Körpers, und man beobachtet daher eine positive Gesamtdoppelbrechung. Mit zunehmender Konzentration der Lösung wird nun der Unterschied der beiden Brechungsverhältnisse und damit auch die Stäbchendoppelbrechung immer kleiner, bis sie schließlich entgegengesetzt gleich der Eigendoppelbrechung des Körpers wird. In diesem Augenblick, wo die beiden Doppelbrechungen entgegengesetzt gleich sind, verhält sich das Objekt wie ein isotroper Körper. Wird die Konzentration und damit das Brechungsverhältnis der Einlagerungsflüssigkeit weiter gesteigert, so nimmt der Betrag der Stäbchendoppelbrechung noch weiter ab, wird also kleiner als der absolute Betrag der Eigendoppelbrechung und der Versuchskörper zeigt negative Doppelbrechung. Diese erreicht ihren Höchstwert in dem Augenblick, wenn das Brechungsverhältnis der Einlagerungsflüssigkeit gleich ist dem der eingelagerten Substanz. In diesem Punkt ist die Stäbchendoppelbrechung gleich Null und der Gesamtbetrag an negativer Eigendoppelbrechung gelangt zur Beobachtung.

Durchläuft schließlich die Konzentration und damit das Brechungsverhältnis der verwendeten Einlagerungsflüssigkeit die Werte aufwärts bis zu der experimentell erreichbaren oberen Grenze, so tritt neuerdings positive Stäbchendoppelbrechung auf, die immer größer wird, schließlich ihrem Wert nach neuerdings der Eigendoppelbrechung des Körpers gleichkommt, — damit ist der zweite Punkt der Kurve erreicht, wo das Präparat als Ganzes sich wie ein isotroper Körper verhält, um dann schließlich gegenüber der Eigendoppelbrechung zu überwiegen und dem Präparat neuerdings positive Gesamtdoppelbrechung zu verleihen. Eine weitere Stütze erfuhr die Ambronnsche Deutung im Sinne der Stäbchendoppelbrechung, als es gelang, die eben geschilderte komplizierte Erscheinung in ihre Bestandteile aufzulösen. Einen Körper, der aus optisch vollkommen isotropen Fasern aufgebaut ist und der somit reine Stäbchendoppelbrechung zeigt, gelang es Ambronn (9) bei den Tonerdefasern nachzuweisen, die sich auf einer blanken Aluminiumfläche bilden, wenn man sie mit Sublimat behandelt. Steigert man bei diesen letztgenannten Präparaten, die aus an sich nicht doppelbrechenden Fasern aufgebaut sind, das Brechungsverhältnis der Einlagerungsflüssigkeit, so erhält man anfangs, solange dieses Brechungsverhältnis kleiner ist als das der eingelagerten Fasern, positive Doppelbrechnng (Stäbchendoppelbrechung) die mit zunehmendem Brechungsverhältnis der eingelagerten Flüssigkeit abnimmt. Wird das Brechungsverhältnis der eingelagerten Flüssigkeit dem der untersuchten, faserförmigen Substanz gleich, so wird die Stäbchendoppelbrechung gleich Null und da eine andere Ursache für die Doppelbrechung nicht vorhanden ist, verhält sich das Präparat wie ein isotroper Körper. Mit weiterem Anwachsen des Brechungsverhältnisses der verwendeten Einlagerungsflüssigkeit tritt neuerdings positive Stäbchendoppelbrechung auf, die umso größer wird, je größer der Unterschied zwischen dem Brechungsverhältnis des Körpers und dem der verwendeten Flüssigkeit ist. Im Falle der Tonerdefasern ist somit die Restdoppelbrechung, d. h. die Doppelbrechung, die zurückbleibt, wenn die Formdoppelbrechung (in diesem Falle Stäbchendoppelbrechung) durch eine entsprechende Einlagerungsflüssigkeit von gleichem Brechungsverhältnis aufgehoben wird, gleich Null.

Das gleiche Verhalten wie beim gedehnten Zelloidin konnte Möhring (70) später am Chitin des Hummerpanzers nachweisen und ferner auch an verschiedenen Pflanzenfasern sowie an Seidenfäden eine starke positive Restdoppelbrechung feststellen.

Einfluß der Eigendoppelbrechung der Aggregatbestandteile auf die Formdoppelbrechung (auf die Wienersche Schichten- und Stäbchendoppelbrechung).

Gegenüber der Methode von H. Ambronn (3), die Eigendoppelbrechung der Bausteine der organisierten Substanz zu bestimmen aus dem Verlauf der von ihnen gezeigten Stäbchendoppelbrechung, war noch folgender grundsätzlicher Einwand möglich. Ambronn hatte angenommen, daß die Gesamt-Doppelbrechung annähernd gleich sei der Eigendoppelbrechung plus jener Stäbchendoppelbrechung, die sich ergäbe, wenn die Stäbchen isotrop wären und ihr Brechungsverhältnis gleich dem Mittel aus ihren beiden wirklichen Hauptbrechungsindizes wäre. Daß der hierbei gemachte Fehler innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit im allgemeinen vernachlässigt werden kann, zeigte A. Möhring (70). Derselbe berechnete die aus der Wienerschen Theorie des Mischkörpers sich ergebenden Werte für die Brechungsverhältnisse bei Schichten- und Stäbchendoppelbrechung für den Fall, daß die den geschichteten oder stäbchenförmigen Mischkörper aufbauenden Aggregatsbestandteile nicht isotrop sind, sondern daß der eine derselben oder auch beide die optische Anisotropie ein- bzw. zweiachsiger Kristalle aufweisen. Die Rechnung und deren Ergebnisse gestalten sich dabei nach Möhring sehr einfach, wenn man sich auf den Fall beschränkt, daß die Hauptachsen der Indexellipsoide der Bausteine mit den Symmetrieachsen des schichten- oder stäbchenförmigen Mischkörpers parallel sind.

Möhring geht dabei von dem an anderer Stelle (Kap. II) bereits angeführten Hauptsatze der Wienerschen Mischungstheorie aus, wonach „der Mittelwert von Kraft, Polarisation und Energie in dem einheitlichen Körper, der den Mischkörper in seiner Wirkung auf das äußere Feld zu ersetzen vermag, der gleiche bleibt, wie bei dem Mischkörper selbst". Bezeichnet $\mathfrak{E}_m$, $\mathfrak{P}_m$, Q_m: $\mathfrak{E}_i$, $\mathfrak{P}_i$, Q_i die Mittelwerte der Kraft, Polarisation und Energie in dem Ersatzkörper bzw. in dem i-ten der n Bestandteile des Mischkörpers, so besagt der angeführte Hauptsatz der Wienerschen Theorie

$$\mathfrak{E}_m = \vartheta_1 \cdot \mathfrak{E}_1 + \ldots + \vartheta_i \mathfrak{E}_i + \ldots + \vartheta_n \mathfrak{E}_n$$
$$\mathfrak{P}_m = \vartheta_1 \cdot \mathfrak{P}_1 + \ldots + \vartheta_i \mathfrak{P}_i + \ldots + \vartheta_n \mathfrak{P}_n$$
$$Q_m = \vartheta_1 Q_1 + \ldots + \vartheta_i Q_i + \ldots + \vartheta_n Q_n$$

Dabei bedeutet ϑ_i den Raumanteil des i-ten Bestandteiles, so daß noch die Gleichung hinzukommt

$$\vartheta_1 + \ldots + \vartheta_i + \ldots + \vartheta_n = 1.$$

Diese Gleichungen gelten, wie Wiener in seiner Theorie des Mischkörpers III, 8 gezeigt hat, auch für anisotrope Bestandteile. Beschränkt man sich mit Möhring auf den Fall, daß die Richtung des Kraft- und Polarisationsvektors mit der Symmetrieachse des Aggregates zusammenfällt, so können die Vektoren durch ihre skalaren Werte ersetzt werden; das Ergebnis der Möhringschen Rechnung läßt sich so aussprechen:

Sowohl für Schichten- als auch für Stäbchen-Doppelbrechung gelten für anisotrope Aggregatbestandteile dieselben Formeln, wie sie Wiener für die Schichten- bzw. Stäbchen-Doppelbrechung von Aggregaten aus isotropen Bestandteilen aufgestellt hat, mit dem Unterschied, daß das Brechungsverhältnis für den ordentlichen Brechungsquotienten des Gemisches n_0 aus den ordentlichen Brechungsverhältnissen n_{0_1} und n_{0_2} der beiden Bestandteile zu bilden ist, und genau ebenso das außerordentliche Brechungsverhältnis des Mischkörpers n_a aus den außerordentlichen Brechungsverhältnissen n_{a_1} und n_{a_2}.

Man hat somit nach Möhring für den Fall der Stäbchendoppelbrechung im binären Mischkörper:

$$\text{I.}\qquad \frac{1}{n_a^2} = \frac{\vartheta_1}{n_{a_1}^2} + \frac{\vartheta_2}{n_{a_2}^2},$$

$$\text{II.}\qquad n_0^2 = \vartheta_1 n_{0_1}^2 + \vartheta_2 n_{0_2}^2,$$

$$\text{III.}\qquad \vartheta_1 + \vartheta_2 = 1$$

und für den Fall der Stäbchendoppelbrechung:

$$\text{I.}\qquad n_a^2 = \vartheta_1 n_{a_1}^2 + \vartheta_2 n_{a_2}^2,$$

$$\text{II.}\qquad \frac{n_0^2 - n_{0_2}^2}{n_0^2 + n_{0_2}^2} = \vartheta_1 \cdot \frac{n_{0_1}^2 - n_{0_2}^2}{n_{0_1}^2 + n_{0_2}^2},$$

$$\text{III.}\qquad \vartheta_1 + \vartheta_2 = 1.$$

Die vorstehenden Formeln benützt Möhring, um die Größe der Korrektur zu berechnen, die sich ergibt, wenn man statt des mittleren Brechungsverhältnisses der Eigendoppelbrechung die beiden wirklichen Extremwerte desselben in die obigen Formeln einführt. Für zwei von Möhring durchgerechnete Spezialfälle ergibt sich dabei, daß der Wert für die Stäbchendoppelbrechung sich um weniger als ein bzw. zwei v. H. ändert, wenn statt des mittleren Brechungsverhältnisses der Aggregatsubstanzen die beiden wirklichen Extremwerte des Brechungsverhältnisses in die Wienerschen Formeln eingeführt werden. Dabei ist für die Rechnung die Annahme gemacht, daß die Eigendoppelbrechung der Aggregatsubstanz von der Größenordnung ist, wie sie bei organisierten Substanzen vorzukommen pflegt. Als Ergebnis seiner Betrachtung faßt Möhring zusammen: „Die qualitative und quantitative Beeinflussung der Stäbchendoppelbrechung durch die Anisotropie der Stäbchen ist so gering, daß sie wenigstens bei organisierten Objekten, bei denen man die Meßgenauigkeit ja nicht sehr hoch treiben kann, vernachlässigt werden darf. Auch die lamellare und Stäbchendoppelbrechung von Mischkörpern, in denen beide Komponenten anisotrop sind, zeigt keine Unterschiede von der für isotrope Bestandteile, die eine Größenordnung erreichen, daß sie nicht mehr vernachlässigt werden könnten."

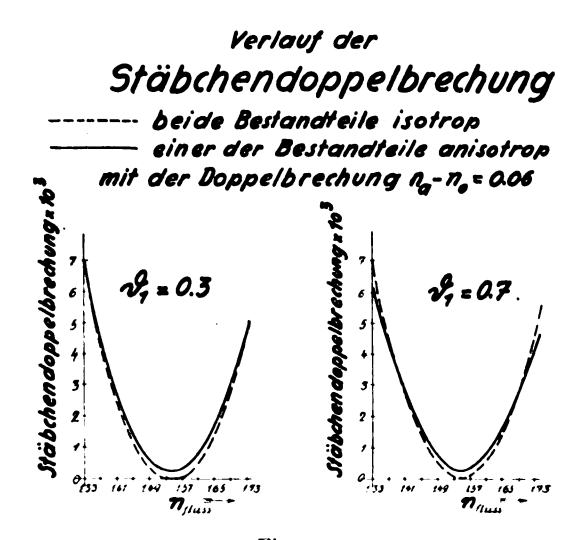


Fig. 9.

Die beigegebene Fig. 9 zeigt übersichtlich die Abweichung der Stäbchendoppelbrechung eines an sich doppelbrechenden Körpers als Aggregatsbestandteil gegenüber jener Stäbchendoppelbrechung, die sich ergäbe, wenn der eingelagerte Bestandteil optisch isotrop und wenn sein Brechungsverhältnis gleich dem Mittel der wirklichen beiden Brechungsverhältnisse wäre. Die gestrichelten Kurven für isotrope Aggregatbestandteile berühren die Abszissenachse, d. h. es gibt einen Wert des Brechungsverhältnisses der Einlagerungsflüssigkeit, für welche die Doppelbrechung vollkommen verschwindet. Demgegenüber zeigen die ausgezogenen Kurven nach Möhrings Rechnung, daß, wenn einer der beiden Bestandteile des stäbchenförmigen Mischkörper-Aggregats selbst anisotrop ist, eine vollständige Behebung der Doppelbrechung durch die Wahl des Brechungsverhältnisses der Einlagerungsflüssigkeit überhaupt nicht erzielt werden kann. Auch diese Erscheinung hat H. Am-

bronn z. B. an gedehnter Gelatine beobachtet. Die Doppelbrechung stieg wieder an, bevor sie Null geworden war, wie es die Theorie für Gleichheit des Brechungsverhältnisses von Substanz und Einlagerungsflüssigkeit für isotrope Aggregatbestandteile fordert. Ein solches Verhalten gedehnter Gelatine läßt daher zunächst auf einen kristallinen Aufbau derselben schließen. Da jedoch bei Gelatine auf röntgen-spektroskopischem Wege keine Andeutung eines solchen kristallinen Aufbaues gefunden werden konnte, schließt Frey (39, 40), daß die bei Elimination der Stäbchendoppelbrechung noch auftretende schwache Restdoppelbrechung durch Adsorptionserscheinungen erklärt werden kann. Das adsorbierte Wasser verdichtet sich auf oder in den obersten Schichten der Gelatineteilchen, wobei eine beträchtliche Kontraktion und somit auch eine Änderung des Brechungsverhältnisses des Wassers eintritt. Sind die Gelatinemizellen gestreckt, so haben auch die verdichteten Wasserhüllen die gestreckte Gestalt und können bei regelmäßiger Lagerung der Mizelle eine schwache positive Eigendoppelbrechung der Gelatine vortäuschen. Gerade der außerordentlich geringe Betrag dieser Restdoppelbrechung bei Gelatine gegenüber der Restdoppelbrechung bei anderen Körpern spricht nach Frey für eine solche Auffassung der Erscheinung. Zusammenfassend gelangt Frey zu dem Ergebnis, daß die Ursache der Eigendoppelbrechung verschiedener disperser Körper eine verschiedene ist. Während für nicht quellfähige, suspensionsartige Mischkörper die Naegelische Theorie der kristallinen, anisotropen Mizelle zu Recht bestehen bleibt, ist für quellfähige, emulsionsartige Körper, wie Gelatine, die Mizelle isotrop und kugelförmig und die Doppelbrechung kommt durch Deformation (und durch die soeben geschilderten Absorptionserscheinungen) zustande (37).

In sehr guter Übereinstimmung sind damit die Ergebnisse, die auf einem durchaus anderen Wege, den einzuschlagen Ambronn angeregt hatte, gewonnen wurden. Es handelt sich hierbei um die bereits erwähnte Methode der „Interferenzen an regellos orientierten Teilchen" von Debye und P. Scherrer mittels Röntgenstrahlen. Aus dem reichen diesbezüglichen Beobachtungsmaterial, das man P. Scherrer (91) und R. O. Herzog und Willi Janke (48, 49) verdankt, geht unwiderruflich hervor, daß bei sehr vielen Stoffen, die wir zu den organisierten Substanzen rechnen, eine feste kristallinische Komponente an dem Aufbau wesentlich beteiligt ist. Dagegen hat, in Übereinstimmung mit der im Vorausgegangenen referierten Auffassung von Frey, die röntgenspektroskopische Untersuchung der Gelatine und einiger anderer Stoffe keine kristalline Struktur, sondern „amorphen Aufbau" folgern lassen.

Da die Röntgenphotogramme sogar eine Abschätzung der kristallographischen Indizes ermöglichen, wird eine weitgehende Kontrolle der über die kristalline Eigendoppelbrechung organisierter Substanzen gewonnenen Ergebnisse möglich. Während jedoch die Debye-Scherrersche Methode eine Abschätzung der Größe der kristallinen Bausteine erlaubt, ermöglicht die Ambronn-Wienersche Methode eine Abschätzung der Gestalt derselben, unter „Gestalt" Abweichung von der Kugelgestalt verstanden, so daß in dieser Hinsicht die beiden Methoden sich ergänzen.

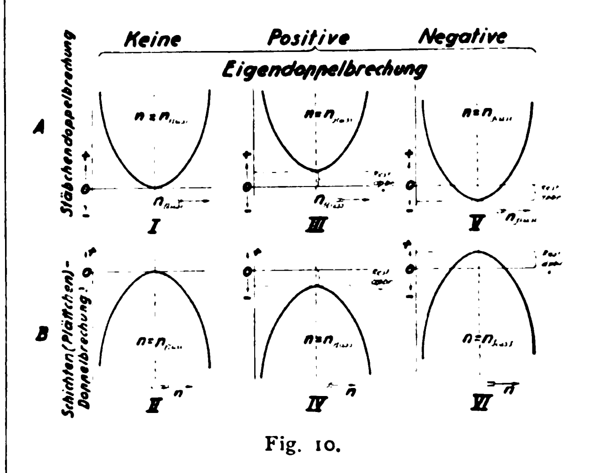


Fig. 10.

Erfolgt durch Zug eine Streckung der kugelförmigen Mizelle, so ergibt Beanspruchung auf Druck eine Abplattung derselben. Auch diese letztere ruft eine Doppelbrechung hervor. Diese ist dem Wesen nach übereinstimmend mit der Schichtendoppelbrechung, also negativ, wenn diese „Plättchendoppelbrechung" natürlich auch nicht so groß ist wie im Falle von durch das ganze Gesichtsfeld hindurchgehenden Schichten. Es ist somit die „Plättchendoppelbrechung" in ähnlicher Weise eine unvollkommene Schichtendoppelbrechung, wie die Doppelbrechung kettenförmig angeordneter länglicher Mizelle einen unvollkommenen Fall vom Typus der Stäbchendoppelbrechung darstellt.

Zusammenfassend kann man daher sechs Doppelbrechungstypen aufzählen, welche in der beigegebenen Fig. 10 in Bild 1—6 dargestellt und in der Tabelle XII systematisch behandelt sind.

Bild 1 und 2 der Figur zeigen reine Stäbchen- bzw. Plättchendoppelbrechung: durch geeignete Wahl des Brechungsverhältnisses der Einlagerungsflüssigkeit läßt sich die Doppelbrechung vollständig beseitigen. Bild 3 und 4

Tabelle XII. Übersicht der Doppelbrechungstypen (nach Frey).

Figur	Typus der Doppelbrechung	Klasse	Eigenschaften der Mizelle: Form	optisch	Abkürzung	$n_\| - n_\perp$ variiert von	Beispiel	Stellung der Achse zur Orientierungsrichtung
I	positive Formdoppelbrechung (Stäbchendoppelbrechung)	a)	länglich deformierte Kugel	isotrop	K	+ ÷ 0	dilatiertes Gelatinegel	∥
		b)	linear entwickelt	isotrop	S_s	+ ÷ 0	Tonerdefasern (9)	∥
		c)	flächenhaft entwickelt	isotrop	P_s	+ ÷ 0	—	⊥
II	negative Formdoppelbrechung (Plättchendoppelbrechung)	d)	plattig deformierte Kugeln	isotrop	K	− ÷ 0	komprimiertes Gelatinegel	∥
		e)	linear entwickelt	isotrop	S_s	− ÷ 0	—	⊥
		f)	flächenhaft entwickelt	isotrop	P_s	− ÷ 0	—	∥
III	positive Formdoppelbrechung + positive Restdoppelbrechung	g)	linear entwickelt	positiv	$S+$	stets +	Zellulose (106) Ramiefaser (70) Strömungsdoppelbrechung von V_2O_5 — Solen (37)	∥
		h)	flächenhaft entwickelt	negativ	$P-$	stets +	Strömungsdoppelbrechung v. Fe_2O_3 — Solen (22)	⊥
IV	negative Formdoppelbrechung + negative Restdoppelbrechung	i)	linear entwickelt	positiv	$S+$	stets −	eingetrocknetes V_2O_5 — Gel	⊥
		k)	flächenhaft entwickelt	negativ	$P-$	stets −	—	∥
V	positive Formdoppelbrechung + negative Restdoppelbrechung	l)	linear entwickelt	negativ	$S-$	+ ÷ −	Zelloidin (4) Anilinblau (110)	∥
		m)	flächenhaft entwickelt	positiv	$P+$	+ ÷ −	Strömungsdoppelbrechung v. Fe_2O_3 — Solen? (22)	⊥
VI	negative Formdoppelbrechung + positive Restdoppelbrechung	n)	linear entwickelt	negativ	$S-$	− ÷ +	Hummerpanzer (70)	⊥
		o)	flächenhaft entwickelt	positiv	$P+$	− ÷ +	Zellmembranen?	∥

zeigen eine nicht vollständig behebbare Doppelbrechung; in diesem Falle bleibt noch eine gewisse Restdoppelbrechung übrig, die, wie wir gesehen haben, auf verschiedene Weise hervorgerufen sein kann. Wirkt schließlich die Eigendoppelbrechung der Formdoppelbrechung entgegen, so durchschneidet die Kurve, welche den Zusammenhang der Gesamtdoppelbrechung mit dem Brechungsverhältnis der Einlagerungsflüssigkeit darstellt, die horizontale Achse in zwei Punkten. Auch hier sind wieder zwei Typen zu unterscheiden (Bild 5 und Bild 6), je nachdem die zugrunde liegende Formdoppelbrechung eine Stäbchen- oder Plättchendoppelbrechung ist. Die beigegebene Tabelle XII gibt schließlich eine Übersicht über die verschiedenen Formen und Eigenschaften der optischen Mizelle, die die obigen sechs Typen der Doppelbrechung realisieren können, sowie Beispiele von Aggregaten, an welchen dieselben experimentell bereits beobachtet worden sind.

Zum Schlusse sei hervorgehoben, daß A. Frey seine hier gezogenen Schlüsse nur dann als beweisend betrachtet, „wenn die Wienersche Theorie in allen Teilen als richtig anerkannt wird.“ „Bisher“, fährt Frey fort, „wurde noch nichts beobachtet, was der Wienerschen Theorie widersprochen hätte; sondern die gefundenen Eigenschaften der Mischkörper standen mit der Theorie in Einklang“.

Die im Nachfolgenden wiedergegebene Tabelle XIII nach Frey stellt die von Wiener behandelten wichtigsten Sonderfälle, die auch bereits in Tabelle IV enthalten sind, umgerechnet auf Brechungsverhältnisse zusammen und läßt übersichtlich die Schwingungsrichtung des linear polarisierten Lichtes und des Brechungsindex in dieser Richtung erkennen.

Im Anschlusse daran zeigt Frey, daß die bei vielen Solen beobachtete lineare Abhängigkeit zwischen dem Brechungsverhältnis verdünnter Dispersoide und dem Raumanteil des dispersen Bestandteils in der Wienerschen Formel mit enthalten ist. Schreibt man für den konstanten Quotienten

$$\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + u} = k,$$

so ergibt sich aus der Mischformel in Wienerscher Schreibweise

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + u}$$

für das Brechungsverhältnis der verdünnten Mischung

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \cdot \frac{1 + \frac{u}{\varepsilon_2} \vartheta_1 k}{1 - \vartheta_1 k};$$

Tabelle XIII (nach Frey).

Gestalt der Einspannung	Art der Doppelbrechung	linear polaris. Licht schwingt	u	Mischformel $\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + u}$ liefert[1])	Brechungsindex in der Schwingungsrichtung des Lichtes
Schichten	lamellare Doppelbrechung	⊥ zu den Schichten	0	$\frac{1}{n^2} = \frac{\vartheta_1}{n_1^2} + \frac{\vartheta_2}{n_2^2}$	$n = n_s$
Schichten	lamellare Plättchendoppelbrechung stets negativ	∥ zu den Schichten	∞	$n^2 = \vartheta_1 n_1^2 + \vartheta_2 n_2^2$	$n = n_p$
Kreiszylinder	Zylinderdoppelbrechung	∥ zu den Zylinderachsen	∞	$n^2 = \vartheta_1 n_1^2 + \vartheta_2 n_2^2$	$n = n_p$
Kreiszylinder	Zylinder-Stäbchendoppelbrechung stets positiv	⊥ zu den Zylinderachsen	n_2^2	$\frac{n^2 - n_2^2}{n^2 + n_2^2} = \vartheta_1 \cdot \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2}$	$n = n_s \sqrt{\frac{n_1^2 + n_p^2}{n_1^2 + n_s}}$
Kugeln	keine Doppelbrechung bei isotroper Verteilung	in beliebiger Richtung	$2 n_2^2$	$\frac{n^2 - n_2^2}{n^2 + 2 n_2^2} = \vartheta_1 \cdot \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2 n_2^2}$	$n = n_s \sqrt{\frac{n_1^2 + 2 n_p^2}{n_1^2 + 2 n_s^2}}$

1) Die Formeln gelten nur bei verschwindender Lichtabsorption. Tritt in irgendeiner Richtung merkliche Absorption ein, müßten komplexe Brechungsverhältnisse eingeführt werden.

ist der Raumanteil ϑ_1 der dispersen Beimengung genügend klein, so erhält man

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left(1 + \frac{u + \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \cdot \vartheta_1 k \right)$$

und für das Brechungsverhältnis

$$n = n_2 + \frac{u + n_2^2}{2 n_2} \vartheta_1 k \cdot$$

Das Brechungsverhältnis solcher verdünnter Mischkörper (Sole) muß daher nach der Wienerschen Mischformel proportional dem Raumanteil ϑ_1 der Beimengung wachsen; gerade dies aber zeigen die experimentellen Messungen.

Es sei hinzugefügt, daß die Kurve, die die Abhängigkeit des Brechungsexponenten vom Raumanteil der Bestandteile nach der logarithmischen Mischungsregel darstellt, an ihren beiden Enden, also für kleine Werte sowohl von ϑ_1 als auch von ϑ_2, einen außerordentlich gestreckten Verlauf besitzt (59, 36, 108), so daß nach dieser Formel ein besonders weitgehend linearer Verlauf des Brechungsverhältnisses mit wachsender Konzentration für verdünnte Lösungen folgt.

Aus $n = n_1^{\vartheta_1} \cdot n_2^{\vartheta_2}$ oder $n = n_2 \cdot v^{\vartheta}$, wenn man $\frac{n_1}{n_2} = v$ und $\vartheta_1 = \vartheta$ setzt, folgt

$$n = n_2 \left(1 + \frac{\vartheta \lg v}{1!} + \frac{\vartheta^2 (\lg v)^2}{2!} + \cdots \right).$$

Da bei den praktisch vorkommenden Fällen v sich nicht wesentlich von 1 unterscheidet, so ist $\lg v$ eine kleine Zahl. (Z. B. für $n_1 = 1{,}6$ und $n_2 = 1{,}5$ wäre $\lg v = 0{,}06$ und $\frac{(\lg v)^2}{2!} = 0{,}0018$; somit ist für das angenommene Verhältnis das quadratische Glied der Entwicklung nach ϑ mit einem Koeffizienten $< \frac{1}{500}$ behaftet.)

Somit ergibt die logarithmische Mischungsregel in Übereinstimmung mit der Erfahrung für kleine Werte des Mischverhältnisses ϑ einen linearen Verlauf, der weit über die aus der ersten Näherung an sich hervorgehende Linearität hinausgeht.

Die Erscheinungen der Doppelbrechung im weißen Lichte.

Die im Vorausgegangenen erörterten Ergebnisse sind nach zwei Richtungen hin grundsätzlich eingeschränkt. Zunächst ist vorausgesetzt, daß die untersuchten Körper farblos sind. Wenn dagegen eine oder auch alle Komponenten eines Mischkörpers einen Teil des weißen Lichtes absorbieren, so tritt zu der Doppelbrechung noch Dichroismus hinzu. Die Wienersche Theorie berücksichtigt dies, wie bereits angeführt, durch Verwendung komplexer Brechungsverhältnisse in den im übrigen unveränderten Mischformeln. Die experimentellen Ergebnisse betreffend Dichroismus an organisierter Substanz, die man im wesentlichen Ambronn und seinen Schülern dankt, können als ein weiteres Beweisglied für die kristalline

Eigendoppelbrechung im Sinne der Mizellentheorie angesehen werden. Ambronn fand, daß der Dichroismus im allgemeinen ungeändert blieb, wenn die untersuchte Substanz Veränderungen unterworfen wurde, die geradezu den Typus ihrer Doppelbrechung umkehren, so z. B. an der Ramiefaser, aber auch bei seinen Untersuchungen der Zellulose und des Zelloidins. Auch Möhring vermochte dieses Ergebnis auf Grund seiner Beobachtungen z. B. am Chitinpanzer des Hummers zu bestätigen. Auch wenn durch Einlagerungsflüssigkeiten sich der Charakter der Doppelbrechung des Chitinpräparates umkehrte, blieb der Dichroismus derselbe wie bei Wasser, das Absorptionsovaloid sonach von diesen Veränderungen unberührt. Dies ist ein Anzeichen dafür, daß die Teilchen des den Mischkörper aufbauenden festen Bestandteiles ihre Anordnung bei der Einlagerung (Imbibition) nicht geändert hatten, und nach Möhring somit eine gute Stütze für die Auffassung der Gesamtdoppelbrechung dieser Substanzen als bestehend aus Wienerscher Formdoppelbrechung und kristalliner Eigendoppelbrechung im Sinne Naegelis. Bei Quellungen dagegen geht Hand in Hand mit der Änderung der Doppelbrechung eine Änderung, bzw. Verschwinden des Dichroismus.

Die zweite grundsätzliche Einschränkung der vorausgegangenen Entwicklungen ist dadurch bedingt, daß die Mischformeln eigentlich für jede einzelne Farbe des Spektrums für sich zur Anwendung zu bringen sind, da die einzelnen, den Mischkörper aufbauenden Bestandteile im allgemeinen eine verschiedene Dispersion haben werden. So gelten z. B. die in Fig. 10 vereinigten sechs Diagramme streng genommen nur für eine Spektralfarbe; für jede Farbe verlaufen sie etwas anders, so daß für verschiedene Farben die Werte des Brechungsverhältnisses der Einlagerungsflüssigkeit, für welche die Gesamtdoppelbrechung des Aggregates verschwindet, etwas verschieden ausfallen. Hieraus lassen sich die dabei auftretenden anomalen Interferenzfarben erklären. Betreffend der Einzelheiten hierüber muß auf die Originalliteratur verwiesen werden (siehe z. B. 70).

Literatur.

0) R. Abegg u. W. Seitz, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 242, 401, 1899.
1) H. Ambronn, Zsigmondyfestschrift 1925, S. 119. Über Gleitflächen in Zellulosefasern.
2) —, Nachr. d. Gött. Ges., Math. Nat. Kl. 1919. Über die akzidentelle Doppelbrechung in Zelloidin und in der Zellulose.
3) —, Kolloidzeitschr. **18**, 90, 1916; **18**, 273, 1916; **20**, 173, 1917. Über das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung I, II und III.
4) H. Ambronn, Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. **32**, 43, 1915. Über die Stäbchendoppelbrechung in Zelloidin und in der Gelatine.
5) —, Kolloidzeitschr. **13**, 200, 1913. Die Untersuchung der Nitrozellulosen im Polarisationsmikroskop.
6) —, Zeitschr. f. Kristallogr. **52**, 48, 1913. Über die Dispersion der Doppelbrechung in den Mischkristallen von Strontium- und Blei-Dithionat.
7) —, Leipziger Ber. **63**, 249, 1911. Über anomale Doppelbrechung beim Zelluloid I und II.
8) —, Kolloidzeitschr. **9**, 147, 1911. Über die Dispersion der Doppelbrechung in zweiphasigen Systemen.
9) —, Kolloidzeitschr. **6**, 222, 1910. Über das optische Verhalten und die Struktur der Tonerdefasern.
10) —, Physik. Zeitschr. **8**, 665, 1907. Über den Pleochroismus in Metallspiegeln.
11) —, Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. **22**, 349, 1905. Über pleochroitische Silberkristalle und die Färbung mit Metallen.
12) —, Ber. d. Deutsch. bot. Ges. 1889, S. 7. Das optische Verhalten und die Struktur des Kirschgummis.
13) Augustin, Ann. d. Phys. **46**, 419, 1915. Über die Dichte des flüssigen Wasserstoffes, den Brechungsexponenten und die Dispersion des flüssigen Wasserstoffes und des flüssigen Stickstoffs.
14) K. Baedeker, Zeitschr. f. phys. Chem. **36**, 315, 1901.
15) F. Banneitz, Diss. Leipzig 1919. Messung der D.K. von Mischkörpern mit Hilfe einer Resonanzmethode für Kapazitätsmessungen.
16) A. Beer, Einleitung in die höhere Optik, S. 35. Vieweg 1853.
17) C. Benedicks, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **14**, 471, 1917. Über die Elektrizitätsleitung in metallischen Aggregaten.
18) Biot, Mém. de l'acad. de France **18**, 539, 1842. Mémoire sur la polarisation lamellaire.
18a) Bouty, C. R. **114**, 533 u. 1421, 1892.
19) F. Braun, Physik. Zeitschr. **5**, 199, 1904. Herstellung doppelbrechender Körper aus isotropen Bestandteilen.
20) —, Ann. d. Phys. **16**, 278, 1905. Einige Beobachtungen, die sich auf künstliche Doppelbrechung beziehen.
21) R. Clausius, Die mechan. Wärmetheorie, Bd. II, S 62ff. Vieweg. 1879.
21a) Cohen u. Arons, Wied. Ann. **28**, 454, 1886.
22) Cotton u. Mouton, Ann. de chim. et de phys. **11**, 552, 1907.
23) D. Dale u. F. Gladstone, Phil. Trans. **148**, 887, 1858.
24) P. Debye, Handb. d. Radiol. Leipzig, Akad. Verl.-Ges., VI. Bd. 1925. Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften.
25) —, Verhandl. d. Phys. Ges **15**, 777, 1913. Zur Theorie der normalen Dispersion im Gebiete der langwelligen elektrischen Strahlung.
26) —, Physik. Zeitschr. **13**, 97, 1912. Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren.
27) C. Dieterici, Ann. d. Phys. **67**, 337, 1922. Das Refraktionsvermögen von Flüssigkeiten.
27a) F. Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 191, 1910.
28) P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem **23**, 267, 1897.
29) Fr. Eisenlohr, Fortschr. d. Chemie, Physik und physik. Chemie, 1925. Der molekulare Brechungskoeffizient in der Reihe der Polymethylenverbindungen.
30) —, Verlag Enke, Stuttgart 1912. Spektrochemie organischer Verbindungen.
31) P. Eversheim, Ann. d. Phys. **13**, 492, 1904. Verhalten von Leitfähigkeit und D.K. einiger Substanzen vor und in dem kritischen Zustand.
32) —, Ann. d. Phys. **8**, 539, 1902. Bestimmung der Leitfähigkeit und D.K. von Lösungsmitteln und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis über den kritischen Punkt.



33) G. Falckenberg, Ann. d. Phys. **61**, 145, 1920. Abhängigkeit der D.K. des Wassers, Äthylalkohols, Methylalkohols und Acetons vom Druck.
34) E. Ficker, Diss. Leipzig 1909; Ann. d. Phys. **31**, 365, 1910. Experimentelle Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Gemischen.
35) E. Flatow, Ann. d. Phys. **12**, 85, 1903. Über die Dispersion der sichtbaren und ultravioletten Strahlen in Wasser und Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen.
36) W. Frei, Kolloidzeitschr. **6**, 192, 1910.
37) H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 558ff.
38) A. Frey, Jahrb. f. wiss. Bot. **65**, 195, 1926. Die submikroskopische Struktur der Zellmembranen. Eine polarisationsoptische Studie zum Nachweis der Richtigkeit der Mizellartheorie.
39) —, Die Naturwissensch. **13**, 403, 1925. Zur Frage nach der Ursache des Dichroismus gefärbter Fasern.
40) —, Kolloidchem. Ber. **20**, 209, 1924. Doppelbrechung der Dispersoide.
41) J. Friedel, Ann. d. Phys. **18**, 1031, 1905; Experimentelle Untersuchungen über lamellare Doppelbrechung.
42) R. Gans, Ann. d. Phys. **64**, 481, 1923. Dielektrizitätskonstante und elektrische Doppelbrechung
43) E. Gerold, Ann. d. Phys. **65**, 82, 1921. Über die Dichte, das Brechungsverhältnis und die Dispersion des flüssigen Stickstoffs bei seiner Siedetemperatur.
44) J. H. Gladstone u. P. T. Dale, Phil. Trans. **153**, 317, 1863. Researches on the Refraction, Dispersion and Sensitiviness of Liquids.
45) M. Grützmacher, Zeitschr. f. Phys. **28**, 342, 1924. Über die D.K. von Flüssigkeitsgemischen.
46) W. Guertler, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **5**, 17, 1908. Stand der Forschung über die elektrische Leitfähigkeit der kristallisierten Metall-Legierungen.
47) T. H. Havelock, Phil. Mag. (5) **34**, 481, 1892. Artificial Double Refraction, due to Aeolotropic Distribution, with Application to Colloidal Solutions and Magnetic Fields.
48) R. O. Herzog u. W. Janke, Ber. d. D. Chem. Ges. **53**, 2162, 1921. Über den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularer organischer Verbindungen.
49) — —, Die Naturwiss. **320**. 1920. Röntgenspektrographische Beobachtungen an hochmolekularen organischen Verbindungen.
50) A. Heydweiller, Physik. Zeitschr. **26**, 526, 1925. Optische Untersuchungen an wäßrigen Elektrolyten.
51) W. John, Diss. Leipzig 1916. Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Mischungen fester Körper mit Luft.
52) Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 14, 1919.
53) F. Kämpf, Leipz. Ber. 1904, S. 123; Leipz. Diss. 1905; Ann. d. Phys. **16**, 308, 1905; Größe und Ursache der Doppelbrechung in Kundtschen Spiegeln und Erzeugung von Doppelbrechung in Metallspiegeln durch Zug.
54) —, Wied. Ann. **33**, 357, 1888.
55) E. Ketteler, Theoretische Optik. Braunschweig, Vieweg 1885.
56) Lili Kockel, Ann. d. Phys. **77**, 417, 1925. Die Abhängigkeit der D.K. wäßriger Lösungen von der Temperatur.
56a) J. Kroò, Physik Zeitschr. **13**, 246, 1912. Zur statistischen Elektronentheorie der Dielektrika.
57) A. Lampa, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien **104**, IIa. 681, 1895. Zur Theorie der Dielektrika.
58) K. Lichtenecker, Physik. Zeitschr. **26**, 207, 1925. Berechnung des optischen Brechungsquotienten nach der logarithmischen Mischungsregel.
59) —, Physik. Zeitschr. **25**, 169, 193, 225, 1924. Der elektrische Leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate.
60) —, Leipz. Ber. **76**, 244, 1924, Nr. 3, verkürzt in Physik. Zeitschr. **25**, 666, 1924. Über eine Analogie im Verhalten leitender und nichtleitender Mischkörper.
61) K. Lichtenecker, Physik. Zeitschr. **21**, 352, 1920. Das Leitvermögen verdünnter mischkristallfreier Legierungen.
62) —, Physik. Zeitschr. **19**, 374, 1918. Über den Widerstand gewisser zusammengesetzter körperlicher Leiter.
63) —, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **14**, 466, 1917. Beiträge zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in Metallen und Legierungen.
64) —, Physik. Zeitschr. **10**, 1005, 1909. Zur Widerstandsbrechung mischkristallfreier Legierungen.
65) F. Linde, Diss. Leipzig 1895. Messung der D.K. verflüssigter Gase und die Mosotti-Clausiussche Formel.
65a) C. Linebarger, Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 131, 1896.
66) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9**, 641, 1880.
67) —, Verhandl. d. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam 1880, S. 18.
68) L. Lorenz, Vidensk. Selsk. Skrifter **8**, 205, 1869; **10**, 485, 1875; Wied. Ann. **11**, S. 70, 1880.
69) R. Lundblad, Zeitschr. f. Phys. **5**, 349, 1921. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der D.K. und des Brechungsindex.
70) A. Möhring, Wissensch. u. Industrie **1**, 50, 1922. Beiträge zur Frage nach dem Wesen der Doppelbrechung der organisierten Substanz. I. und II.
71) O. F. Mosotti, Mem. di mathem. et di fisica in Modena **24**, II, 49, 1850. Discussione analitica sull influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'elettricita alla superficie di più corpi elettici disseminati in esso.
72) H. Neubert, Kolloidchem. Beih. **20**, 244, 1925. Über Doppelbrechung und Dichroismus gefärbter Gele.
73) A. Occhialni u. E. Bodaren, Ann. d. Phys. **42**, 67, 1913. Die D.K. der Luft bis zu 350 Atm. aufwärts.
74) R. Ortway, Ann. d. Phys. **36**, 1, 1911. Über die D.K. einiger Flüssigkeiten bei hohem Druck.
75) W. Pauly, jr., Zeitschr. f. Phys. **6**. 319, 1921.
76) J. C. Philip, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 18, 1897.
77) S. D. Poisson, Mém. de l'Acad. de France 1822, p. 5. Second mém. sur la théorie du magnétisme.
78) —, Mém. de l'Acad. roy. de France **5**, 247, 1821. Mémoire sur la théorie du magnetisme.
79) C. Pulfrich, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 561, 1889.
80) G. Quincke, Wied. Ann. **19**, 401, 1883.
81) F. Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 94, 1896.
82) J. W. Rayleigh, Phil. Mag. (5), **34**, 481, 1892. On the Influence of Obstacles arranged in Rectangular Order upon the Properties of a Medium.
83) O. Reeb, Ann. d. Phys. **71**, 427, 1923.
84) W. C. Röntgen, Wied. Ann. **52**, 593, 1894. Über den Einfluß des Druckes auf die D.K. des Wassers und des Äthylalkohols.
85) C. W. Röntgen, Wied. Ann. **44**, 1, 1891. Über die Kompressibilität von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äthyläther und einigen Alkoholen.
86) W. C. Röntgen u. L. Zehnder, Wied. Ann. **44**, 24, 1891. Über den Einfluß des Druckes auf die Brechungsexponenten von Wasser, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äthyläther und einigen Alkoholen.
87) G. Rudorf, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **7**, 38, 1910. Die Dielektrizitätskonstanten und die Refraktionsäquivalente.
88) J. Runge, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 61, 1925. Zur elektrischen Leitfähigkeit metallischer Aggregate.
89) H. Sack, C. R. Séance Soc. suisse de phys. Zürich, 1925. Sur la constante diélectrique de quelques mélanges de liquides.
90) C. Schaefer u. Helene Stallwitz, Sitzungsber. d. Berl. Akad. **36**, 674, 1913. Untersuchungen über ein zweidimensionales Dispersionsproblem.
91) P. Scherrer, Beitrag zu Zsigmondys Kolloidchemie, III. Aufl., S. 387ff.

92) L. Schiller, Leipz. Diss. 1911. Die Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Kautschuks bei Zug senkrecht zu den Kraftlinien.
93) A. Schrauf, Pogg. Ann. **116**, 193, 1862; **133**, 479, 1868.
94) F. Schütt, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 4, 1890; **9**, 349, 1892.
95) A. Schulze, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 77, 1912. Untersuchungen über die D.K. und das langwellige Refraktionsvermögen binärer Gemische.
96) L. Silberstein, Wied. Ann. **56**, 661, 1921. Untersuchungen über die D.K. von Mischungen und Lösungen.
97) Ch. P. Smyth, Phil. Mag. **47**, 530, 1925. Electric Moment and Molecular Structure.
98) —, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1894, 1925. Electr. Moments of the Molecules of Monocarboxylic Acids and their Esters.
99) —, u. C. T. Zahn, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2501, 1925; Dielectric Constants of C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 Unsatd. bonds.
100) —, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2151, 1924. Electric. Moments of Typical Org. Molecules.
101) —, Phil. Mag. **45**, 849, 1923. The Calculation of the Electric Moment of the Molecule of a Substance.
102) K. Tangl, Ann. d. Phys. **26**, 59, 1908. Über die D.K. einiger Gase bei hohem Druck.
103) —, Ann. d. Phys. **23**, 559, 1907. Über die D.K. der Luft bei hohem Druck.
104) —, Ann. d. Phys. **10**, 748, 1903. Über die Änderung der D.K. einiger Flüssigkeiten mit der Temperatur.
104a) J. J. Thomson, Phil. Mag. **27**, 757, 1914.
104b) Thwing, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 286, 1894.
105) Tummers, Utrechter Dissertation, 1914. Over elektrische dubbelbreking.
106) M. Wächtler, Kolloidchem. Beih. **20**, 157, 1924. Über die Beziehung zwischen Doppelbrechung und Dauerdeformation in einigen Gelen.
107) F. Waibel, Ann. d. Phys. **72**, 1, 1923.
108) G. Wiegner, Kolloidzeitschr. **20**, 7, 1917. Über Brechungsvermögen und Refraktion von Dispersoiden.
109) O. Wiener, Abh. d. Leipz. Akad. **32**, 509, 1912. Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der stationären Strömung.
110) —, Leipz. Akad. Ber. **62**, 256, 1910. Zur Theorie der Refraktionskonstanten.
111) —, Leipz. Akad. Ber. **61**, 113, 1909. Zur Theorie der Stäbchendoppelbrechung.
112) —, Physik. Zeitschr. **5**, 332, 1904. Lamellare Doppelbrechung.
113) —, Leipz. Ber. **54**, 282, 1902. Zur Theorie des optischen Verhaltens von Mischkörpern mit geschichtetem Bau. (Vortrag.)
114) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924. Electric Moment of Gaseous Molecules of Halogen Hydrides.
115) —, Phil. Mag. **23**, 781, 1923. Improved Method for Determining the Dielectric Constant of Gases.
116) Zocher, Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 557, 1921.

(Eingegangen 27. Oktober 1925.)

BESPRECHUNGEN.

H. Danneel, Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. 8°. I. Allgemeine Elektrochemie 173 S., mit 19 Figuren. Vierte, völlig umgearbeitete Auflage. — II. Experimentelle Elektrochemie 131 S., mit 26 Figuren. Dritte, völlig umgearbeitete Auflage. Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter u. Co. 1924 bzw. 1925 (Sammlung Göschen Nr. 252 bzw. 253). Preis geb. je M. 1,25.

Diese Einführung in die Elektrochemie enthält eine Menge Material, das aber nicht gleichmäßig dem neuesten Stande der Kenntnisse entspricht und auch nicht durchweg in besonders glücklicher Gliederung dargestellt wird. Neben der sehr langen — für einen Anfänger zweifellos zu heterogenen, für einen physikalisch Vorgebildeten kaum nötigen — allgemeinen Einleitung finden sich viele wohlgelungene Abschnitte, wie z. B. der über Geschichte der Elektrochemie u. a. — Das eingeschobene Kapitel über die Beziehungen des Atombaues zu elektrochemischen Fragen enthält zahlreiche Unklarheiten. Im ganzen würden bei schärferer Beschränkung des Stoffes die wertvollen Teile der Darstellung zweifellos viel besser zur Geltung kommen. Daß man ohne Kenntnis der physikalischen Chemie keine Elektrochemie treiben kann, ist klar; aber das kann ja kein Grund sein sich verpflichtet zu fühlen in Bändchen vom Umfang der Sammlung Göschen neben einer Darstellung der Elektrochemie alle Lehren der physikalischen Chemie ab ovo abzuleiten.

L. Ebert.

Berichtigung.

In der Besprechung von Ariel, Das Relativitätsprinzip der musikalischen Harmonie (diese Zeitschr. **26**, 725, 1925) ist durch ein Versehen bei der Heftkorrektur der Sinn eines Satzes entstellt worden. Es muß dort, 2. Spalte, Zeile 12ff. heißen: „Vor allem ist seine Grundvoraussetzung . . . . die Grundvoraussetzung auch der meisten früheren Musiktheorien".

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent für anorganische Chemie an der Karls-Universität in Prag Dr. Heinrich Krepelka zum a. o. Professor.

Ehrung: Von der Bundesakademie der Wissenschaften in Leningrad zu Ehrenmitgliedern: der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Max Planck, der stellvertretende Vorsteher der Nobelstiftung in Stockholm Professor Dr. August Svante Arrhenius, der emer. Professor der Physik an der Universität Leiden Dr. Hendrik Antoon Lorentz, der Vizepräsident der Akademie der Wissenschaften in Rom und ord. Professor der mathematischen Physik an der Universität daselbst Dr. Vito Volterra, senatore del regno; zu korrespondierenden Mitgliedern: der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität München Geh. Hofrat Dr. Arnold Sommerfeld, der Professor der Chemie an der Universität Paris Dr. J. Urbain.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye,** Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 6. Ausgegeben am 15. März 1926. 27. Jahrgang.

No. 706. Printed in Germany.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Besprechungen:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG



Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 6. 15. März 1926. 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 8 am 5. April 1926.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Ursprung der Höhenstrahlung.

Von Victor F. Hess.

G. Hoffmann[1]) ist in seiner letzten vorläufigen Mitteilung über die Absorption der Höhenstrahlung in Blei zu dem Schlusse gekommen, daß im Meeresniveau keine Strahlung von höherem Durchdringungsvermögen als dem der γ-Strahlen der bekannten radioaktiven Substanzen existiere und glaubt, daß sich der beobachtete Effekt im Meeresniveau sehr wahrscheinlich vollständig auf die Wirkung bekannter Radioelemente zurückführen lasse „soweit der Absorptionskoeffizient maßgebend ist".

Da es mir im allgemeinen unzweckmäßig erscheint, in die Diskussion nicht ganz abgeschlossener Arbeiten einzugehen, habe ich es bisher unterlassen, meine Bedenken über die Hoffmannsche Arbeit zu äußern. Indes sind kürzlich noch zwei andere vorläufige Mitteilungen über denselben Gegenstand erschienen, und zwar von R. A. Millikan[2]) und von F. Běhounek[3]). Da ich glaube, daß die von Millikan geäußerten Hypothesen für die Resultate Hoffmanns und Běhouneks eine andere Erklärungsmöglichkeit bieten und weiters eigene Versuche aus dem Jahre 1922 gegen die Stichhaltigkeit der Argumente Hoffmanns sprechen, möchte ich mich im Folgenden doch zu den erwähnten drei Publikationen äußern.

I. Zuerst einige Vorbemerkungen und Richtigstellungen: Hoffmann (l. c.) sagt, daß ich erst

1) Physik. Zeitschr. **26**, 669, 1925.
2) Science **52**, 445, 1925, Nr. 1612, 20. Nov.; Nature **116**, 823, 1925.
3) Physik. Zeitschr. **27**, 8, 1926.

durch Vergleich der γ-Strahlenwirkung der wirklich in der Atmosphäre anwesenden radioaktiven Zerfallsprodukte mit der beobachteten Ionisation im geschlossenen Gefäß (1913) auf die Annahme einer kosmischen Strahlungsquelle von hohem Durchdringungsvermögen geführt worden sei. Dies ist nicht zutreffend, denn diese Hypothese der kosmischen Strahlungsquelle wurde von mir schon 1912 bei der Diskussion der Ergebnisse meiner Strahlungsmessungen im Ballon zum ersten Male geäußert[1]). In der von Hoffmann zitierten Arbeit[2]) habe ich nur gezeigt, daß, selbst wenn man annehmen würde, daß in 2000 m ebensoviel Radiumemanation vorhanden ist wie am Erdboden, die von ihren Zerfallsprodukten ausgehende γ-Strahlung 20mal schwächer ist als der beobachtete Effekt im Strahlungsapparat.

Zu der eingangs zitierten Veröffentlichung von A. Millikan möchte ich vorerst bemerken, daß er die Geschichte der Entdeckung der Höhenstrahlung in einer Weise darstellt, die Mißverständnisse hervorrufen könnte[3]).

1) Physik. Zeitschr. **13**, 1084, 1912; Wien. Ber. IIa, **121**, 2001, 1912.
2) Physik. Zeitschr. **14**, 610, 1913; Wien. Ber. IIa, **132**, 1053, 1913.
3) Die neuerliche Feststellung der Existenz und der hohen Durchdringungskraft der Höhenstrahlung durch Millikan und seine Mitarbeiter wurde von amerikanischen naturwissenschaftlichen Zeitschriften wie „Science", „Scientific Monthly" zum Anlaß genommen, um für die Höhenstrahlung die Bezeichnung „Millikan-Strahlen" vorzuschlagen. Da es sich hier nur um die Bestätigung und Erweiterung der Ergebnisse der von Gockel, von mir und von Kolhörster 1910 bis 1913 ausgeführten Strahlungsmessungen im Ballon handelt, ist diese Benennung als irreführend und unberechtigt abzulehnen.

Von seinen gemeinsam mit Bowen (1922) unternommenen Versuchen (l. c.), die Strahlung durch Pilotballone mit Registrierapparaten bis in große Höhe zu verfolgen (es wurden fast 16 km Höhe erreicht) sagt er wörtlich: „... unsere Ergebnisse zeigten jedoch, in Übereinstimmung mit denen von Hess und Kolhörster, daß die durchdringende Strahlung in großen Höhen größer war als an der Erdoberfläche, jedoch war die Zunahme nur ein Viertel von derjenigen, die man aus den Resultaten der deutschen Beobachter vorausberechnen kann (zwei Jahre später reduzierten sie ihre Schätzungen nach weiteren Versuchen, so daß sie nun nicht mehr mit unseren Messungen in Konflikt sind)".

Die in Klammer gesetzte Behauptung Millikan's entspricht nicht den Tatsachen: erstens habe ich nie gemeinsam mit Kolhörster gearbeitet, der seine Versuche ein Jahr nach mir durchgeführt hat und zweitens wurde die graphische und rechnerische Extrapolation der experimentell gefundenen Kurve der Höhenverteilung der Strahlung für Höhen über 9 km (nach Kolhörster) von Schweidler u. a. durchgeführt, wobei eine nachträgliche Korrektur dieser Berechnungen sich nie als notwendig erwiesen hat; eine Korrektur erscheint auch jetzt nicht notwendig, solange man die Untersuchungen Millikans und seiner Mitarbeiter mangels einer genauen Beschreibung ihrer Apparatur und vollständigen Angabe ihrer zahlenmäßigen Versuchsergebnisse nicht kritisch beurteilen kann.

In einer eben erschienenen etwas ausführlicheren Mitteilung präzisiert Millikan[1]) seine in vorstehenden angeführte, leicht mißzuverstehende Äußerung dahin, daß er sagt: Kolhörster habe nicht die Ballonbeobachtungen, sondern seine Angaben über den Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung einer Revision unterzogen; Millikan sagt wörtlich: „Kolhörster had by this time[2]) after the brief publication of the Kelly Field data[3]) and as a result, also, of new experiments made subsequently to them in crevasses and holes in glaciers in the Alps[4]) reduced his estimated absorption coefficients from $0{,}57\ m^{-1}$ to $0{,}25\ m^{-1}$, a change he regards as within the limits of his experimental uncertainties, but a change which made the assumed rays so hard as to be no longer irreconcilable with our observations".

Es wird angesichts dieser, hier absichtlich im Orginaltext wiedergegebenen Darstellung nicht überflüssig sein, darauf hinzuweisen, daß Kolhörster seine ersten Messungen der Absorption der Höhenstrahlung im Gletschereis am Jungfraujoch (Juli 1923) ausgeführt hat, bevor Millikan seine ersten Notizen[1]) über Absorptionsmessungen in der Höhe publiziert hatte. Wenn nun Kolhörster zu dem Resultat gelangt, daß der Absorptionskoeffizent der Höhenstrahlung in Wasser den Wert $0{,}25\ m^{-1}$ besitzt und er diesen Wert für sicherer hält, als den aus seinen Ballonversuchen bis 9 km errechneten Wert, so wird man kaum dagegen etwas sagen können. Wenn nun anderseits Millikan in seiner letzten Mitteilung erklärt, er habe durch Einsenken seiner Apparate im Muir Lake in 3900 m Seehöhe festgestellt, daß die Höhenstrahlung komplex sei und ihr härtester Bestandteil ($\mu=0{,}18\ m^{-1}$) beträchtlich durchdringender sei, als man je bisher angenommen habe, so glaube ich, daß man darin keine wesentlich neue Erkenntnis erblicken kann, zumal derartige Absorptionsmessungen in ihrer Deutung ja noch starke Unsicherheiten bieten (vgl. unten). Die Dicke der Wasserschicht, welche die Höhenstrahlung auf die Hälfte abschwächen würde, beträgt nach Kolhörster 280 cm, nach Millikan 390 cm (diese Zahl gilt für ihren härtesten Bestandteil).

II. In die Einzelheiten der obenerwähnten Arbeiten eingehend, möchte ich zuerst die Absorptionskurven in Blei, welche von Hoffmann bis zur Schichtdicke 32 cm, von Běhounek bis 20 cm aufgenommen worden sind, diskutieren. Beide Autoren kommen zum Ergebnis, daß sich von der Schichtdicke 10—12 cm an die Strahlung um weniger als 0,1 I ändert[2]). Die Versuche Běhouneks sind unter sehr ungünstigen Vorbedingungen durchgeführt. Die hohe Restionisation seines Apparates (15,5 I)) und die starke lokale Wirkung der an radioaktiven Substanzen reichen unmittelbaren Umgebung (Nebengebäude eines Schachtes des St. Joachimsthaler Bergwerkes), welches sich in einer Erhöhuug der Gesamtstrahlung auf 33 I äußert (gegen 17,5 I in Prag) sind wohl sehr wenig günstig, um die Verminderung der nur 1 bis 2 I betragenden Wirkung der Höhenstrahlung zu studieren. Es ist nicht zu verstehen, warum sich der Autor zur Beobachtung der Höhenstrahlung einen Ort wie St. Joachimsthal ausgesucht hat, wo zufällige Schwankungen der radioaktiven Erdstrahlung den gesuchten Effekt ganz verwischen können.

Die Verwenduug von Blei als absorbierendes Material erscheint mir überhaupt nicht einwand-

1) Proc. Nat. Ac. of Sciences, Washington, D. C. 12, 48—55, 1926 (Januarheft).
2) 1923.
3) Gemeint sind die Pilotballonaufstiege von Millikan und Bowen.
4) Nämlich am Jungfraujoch.

1) Phys. Rev. Augustheft 1923.
2) I wird als Abkürzung für „Ionenpaare pro ccm und sec" gebraucht.



frei, solange man sich nicht durch sorgfältige, nicht nur auf Stichproben beschränkte Bestimmungen des Radiumgehaltes der verwendeten Bleisorte davon überzeugt hat, daß er — immer pro Volumeneinheit gerechnet — bedeutend geringer ist, als der der Sekundärgesteine. Anscheinend sind solche Bestimmungen weder von Hoffmann noch von Běhounek ausgeführt worden. Der erstgenannte Autor schätzt den Radiumgehalt seines Bleies aus dem konstanten Endwert der Ionisation in seinem Gefäß bei der größten Schichtdicke zu $3{,}2 \cdot 10^{-13}$g *Ra*/g, d. h. $3{,}6 \cdot 10^{-12}$g *Ra*/ccm, ein für Blei gewiß als relativ sehr niedrig zu bezeichnender Wert.

Die Kurve, welche die Absorption der Höhenstrahlung bei Hinzufügung eines allseitigen, selbst schwach strahlenden Bleipanzers wiedergibt, läßt sich theoretisch leicht darstellen: Der Anteil der Höhenstrahlung und der radioaktiven Außenstrahlung nimmt nach einer Exponentialfunktion ab, während die vom Absorber selbst im bleiumhüllten Apparat erzeugte Ionisierungsstärke mit zunehmender Schichtdicke d proportional dem Ausdruck $(1 - e^{-\mu \cdot d})$ anwächst. Die Erreichung eines „praktisch konstanten" Endwertes bei endlicher Schichtdicke ist also vorauszusehen.

In Hoffmanns Apparat ergab sich bei allseitiger Umschließung mit 12 cm Blei die Ionisierungsstärke 1,00 I; eine Erhöhung der Bleischicht auf 32 cm brachte nur eine geringfügige Verminderung auf 0,96 I hervor. Der Autor sagt hierzu: „der durch den starken Panzer bedingte Unterschied von 4 Proz. zeigt jedoch, daß wir die Wirkung der durchdringenden Strahlung nicht einfach durch den Radiumgehalt der Umgebung erklären können, wenn *RaC* nur maximal härteste Strahlen von $\mu_{(\mathrm{Blei})} = 0{,}5$ cm^{-1} aussendet". Er schließt daraus, daß der härteste Anteil der *RaC*-Strahlung einen Absorptionskoeffizienten $\mu_{(\mathrm{Blei})} = 0{,}18$ cm^{-1} habe, was nach der Auffindung weiterer kurzwelliger Komponenten der γ-Strahlung von *RaC* durch J. Thibaud[1]) durchaus plausibel erscheint.

III. Hoffmanns Hauptargument gegen die bisher allgemein verwendete Berechnungsweise der Ionisationswirkung einer in einem Medium gleichmäßig verteilten, γ-Strahlen aussendenden radioaktiven Substanz aus ihrer Konzentration ϱ (pro ccm) und dem Absorptionskoeffizienten μ ihrer γ-Strahlung besteht nun darin, daß er ausführt, es gehe nicht, an den aus Absorptionsmessungen mit einem punktförmigen Radiumpräparat (Stärke m g Radium) nach dem Gesetz

$$q_P = K \cdot \frac{m}{r^2} \cdot e^{-\mu d} \qquad (1)$$

1) C. R. **179**, 167, 1924.

ermittelten Absorptionskoeffizienten μ in der Formel

$$q_K = K \frac{4\pi\varrho}{\mu}, \qquad (2)$$

welche die Ionisationswirkung einer im Raume gleichmäßig mit einer Konzentration ϱ verteilten Radiummenge auf einen Punkt darstellt, zu verwenden. (2) sei nur dann eine Folge von (1), wenn es sich um einen reinen Absorptionsvorgang handelt. Tatsächlich sei aber der in üblicher Weise experimentell bestimmte scheinbare Absorptionskoeffizient μ stets als Summe zweier Glieder aufzufassen, deren erstes als Streuungskoeffizient (σ), deren zweites als wahrer Absorptionskoeffizient (τ) zu bezeichnen wäre. Nach den Untersuchungen von N. Ahmad bzw. N. Ahmad und E. C. Stoner (1924)[1]) überwiege bei Atomen von niedriger Ordnungszahl Z das Streuungsglied die wahre Absorption um ein Vielfaches; z. B. betrage für Sauerstoff ($Z = 8$) das Verhältnis $\sigma/\tau = 2300$.

Hoffmann hält es daher für wahrscheinlich, daß der wahre Absorptionskoeffizient der gewöhnlichen *RaC*-Strahlung in Luft und Wasser so gering sei, daß seine Einsetzung an Stelle von μ in Formel (2) trotz der geringen Konzentration von *RaC* in Wasser und Luft genügend große Werte der Ionisierungsstärke q ergäbe, um den ganzen unter Wasser und in der freien Atmosphäre noch beobachteten Strahlungseffekt darauf zurückzuführen.

Hoffmann vermag mit dieser Auffassung allerdings nicht zu erklären, warum die durchdringende Strahlung bei zunehmender Erhebung über den Erdboden, zuerst etwas ab und von etwa 2 km merklich, von 4 km sehr stark zunimmt, was durch meine Ballonbeobachtungen im Jahre 1911 und 1912, durch die Messungen von Kolhörster (1913) bis 9 km und durch die neuesten Beobachtungen von Millikan (1922) bis 16 km, sowie durch zahlreiche Messungen auf Berggipfeln unzweifelhaft bewiesen ist. Die Ausführungen Hoffmanns bilden somit, auch wenn sie zutreffen würden, kein Argument gegen die Existenz der Höhenstrahlung, sondern könnten nur die bisherigen Bestimmungen ihres Absorptionskoeffizienten unsicher erscheinen lassen.

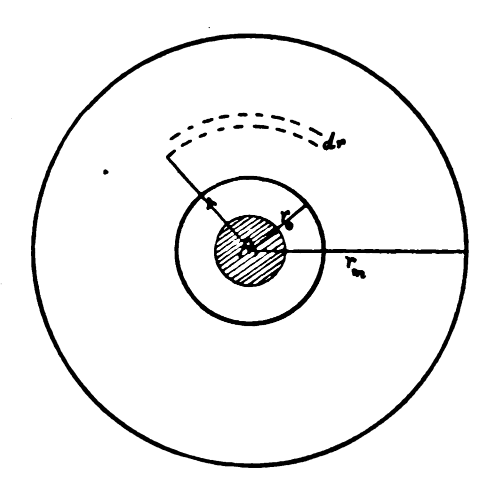
Man kann nun wohl die Hoffmannschen Einwände einer experimentellen Prüfung unterziehen, indem man nachsieht, ob bei Benutzung der in der üblichen Weise bestimmten also „scheinbaren" Absorptionskoeffizienten die Ionisation in der Mitte eines von *RaC* gleichmäßig erfüllten

1) Proc. Roy. Soc. A. **105**, 507; **106**, 8; **109**, 205



Mediums von niedriger Ordnungszahl, z. B. Wasser, wirklich so sehr von der nach Formel (2) errechneten Ionisierungsstärke abweicht. Da mir derzeit die Mittel zu einer solchen Nachprüfung nicht zur Verfügung stehen, möchte ich eine solche Untersuchung wenigstens anregen. Übrigens habe ich vor vier Jahren in Amerika eine Experimentaluntersuchung ähnlicher Art zu ganz anderen Zwecken ausgeführt[1]), die mir ausreichend erscheint, um ein vorläufiges Urteil zu ermöglichen:

In dem Raum zwischen zwei konzentrischen Kugelflächen vom Radius r_0 und r_m wurde eine sehr schwach radiumhaltige Substanz (Abfallsprodukte der Radiumfabrikation, unter anderen auch Sand von 10^{-10} g Ra/g) eingefüllt und luftdicht abgeschlossen. Die γ-Strahlenwirkung auf einen Ionisationsraum A im Zentrum der



inneren Hohlkugel wurde beobachtet. Der scheinbare Absorptionskoeffizient μ wurde entsprechend Formel (1) mittels punktförmiger Strahlenquelle in folgender Weise ermittelt: Ein Radiumröhrchen wurde in die Mitte von zylindrischen Behältern von verschiedenem Durchmesser eingesteckt, die mit gepulvertem Erz oder Abfallsprodukten, wie z. B. wasserhaltigem „Sandschlamm", gefüllt waren. In einem $2^1/_2$ m entfernten γ-Strahlenelektrometer nach Wulf wurde die bei den verschiedenen Schichtdicken erzeugte Ionisation gemessen. Diese Entfernung genügte, um die Wirkung der Eigenstrahlung des Absorbers auf das Instrument genügend klein zu machen, so daß sie nur als Korrekturglied zu berücksichtigen war. Außerdem wurde durch direkte Messung der Wert der Eveschen Konstanten K in meinem Apparat zahlenmäßig bestimmt (K gibt bekanntlich die Ionisierungsstärke, die durch die γ-Strahlung von 1 g Radium bzw. der entsprechenden RaC-Menge in einem mit Luft gefüllten metallischen Ionisationsraum in 1 cm Entfernung hervorgebracht wird). Kennt man ϱ, die Konzentration des Radiums in dem sandartigen Material aus Messungen nach der Emanationsmethode, so läßt sich die Ionisation im Mittelpunkt der Hohlkugel A leicht ermitteln, indem man von r_0 bis r_m integriert. Man erhält so im Mittelpunkt die Ionisierungsstärke dieser „Raumstrahlung" zu

$$q_K = \frac{4\pi K\varrho}{\mu}\left(1 - e^{-\mu(r_m - r_0)}\right). \qquad (3)$$

Die Formel geht praktisch in die eingangs erwähnte Formel (2) über, wenn man r_m sehr groß werden läßt.

Vergleicht man das so berechnete q mit den beobachteten Werten, so müssen sich, wenn die Einwendungen Hoffmanns gegen die Verwendung der aus gewöhnlichen Absorptionsmessungen erhaltenen Werte von μ in (2) oder (3) praktisch zu Recht bestehen, starke Abweichungen zeigen. Ich erhielt nun für Materialien sehr verschiedener Ordnungszahl, angefangen von uranhaltigen Erzen (Carnotit) bis zu dem fast nur aus Quarzkörnern, Tonerde und Wasser gebildeten „Sandschlamm" eine außerordentlich gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Dabei ist zu bemerken, daß die Ordnungszahl der im Sandschlamm enthaltenen Elemente nur etwa zwischen 8 (Sauerstoff) und 14 (Silizium) variiert. Durch Messungen von etwa 150 verschiedenen Proben konnte gezeigt werden, daß es sogar möglich ist, einfach durch Bestimmung der Dichte s des Materials und Ableitung des Absorptionskoeffizienten aus der empirischen Beziehung $\mu/s = \text{const}$, sowie durch Messung der Ionisierungsstärke q in dem bei A im Zentrum aufgestellten Apparat den Radiumgehalt der Proben voraus zu berechnen. Die Abweichungen von dem nach der Emanationsmethode direkt ermittelten Radiumgehalt überstiegen nur selten 5 Proz.

Eine solche Übereinstimmung wäre ganz unmöglich, wenn das in (3) eingesetzte μ durch starke Verschiedenheit des Streuungseinflusses bei den experimentellen Bestimmungen mittels punktförmiger Strahlenquelle von dem bei homogener Verteilung der strahlenden Materie in der Kugelschale nur einigermaßen abweichen würde. Ich glaube daher, daß Hoffmanns Schlüsse viel zu weit gehen, insofern sie die Verwendbarkeit der Formel (1) und (2) betreffen. Es scheint bei ihnen der Zuwachs nicht berücksichtigt, den ein Strahlenbündel durch die in seiner Umgebung zerstreute Strahlung empfängt.

Zu den Berechnungen von Běhounek möchte ich nur bemerken, daß es nicht zulässig ist, für

1) Trans. Amer. Electrochem. Soc. 41, 287—302, 1922.

etwaige härtere Strahlungskomponenten die zugehörigen Werte von μ in Formel (2) einzusetzen, ohne den Wert der Eveschen Zahl K entsprechend abzuändern. Für die neu gefundenen härteren Strahlen von RaC ist diese Konstante unbekannt, aber natürlich viel kleiner, da sich die von Eve und von mir ausgeführten Bestimmungen von K auf die gesamte γ-Strahlung der mit 1 g Ra im Gleichgewichte stehenden Menge RaC bezieht.

IV. Millikan berichtet in den eingangs zitierten zwei Mitteilungen über neue Absorptionsversuche der Höhenstrahlung, die er gemeinsam mit G. Harvey Cameron am Muir Lake (3900 m über dem Meere) und am Arrowhead Lake (1700 m) im August 1925 ausgeführt hat. Bei Einsenken des Apparates in den erstgenannten hochgelegenen See, der ganz aus Schneeschmelzwasser besteht, also jedenfalls weitgehend inaktives Wasser enthält, wurde allmähliche Abnahme der Ionisation von der Oberfläche (13,9 I) bis zu 15 m Tiefe (3,8 I) beobachtet.

Bei früheren Versuchen am Pikes Peak hatte Millikan bereits festgestellt, daß ein großer Teil der Strahlung in dieser Höhe durchaus nicht härter ist, als die gewöhnlichen γ-Strahlen.

Die große Abundanz von Strahlen ähnlicher Härte, wie der der γ-Strahlen von RaC in der Nähe der Erdoberfläche (also auch auf Bergen) führt Millikan darauf zurück, daß beim Auftreffen der harten, äußerst kurzwelligen Höhenstrahlung auf Materie eine dem Compton-Effekt analoge Umwandlung eines Teiles dieser Strahlung in weichere sekundäre γ-Strahlen stattfinde.

Ich glaube, daß diese Hypothese viel für sich hat und daß sie auch den Schlüssel zur Erklärung der Blei-Absorptionsversuche von Hoffmann bzw. Běhounek bilden kann.

Beim Durchsetzen der Atmosphäre scheint sich jedenfalls die Absorption der Höhenstrahlung in der Weise abzuspielen, daß ähnlich wie bei den Röntgenstrahlen, die primäre, zuerst komplexe Höhenstrahlung einem „Filterungsprozeß" bei gleichzeitiger Erzeugung weicherer sekundärer γ-Strahlen unterworfen ist, derart, daß im Meeresniveau nur mehr ein Bruchteil der härtesten Strahlung selbst übrig bleibt, deren Ionisationswirkung vermutlich weit unter 1 I liegt, während die durch „Compton-Effekt" am Erdboden erregte Sekundärstrahlung beiläufig dieselbe Härte aufweist, wie die γ-Strahlen von RaC.

Es ist zweifellos ein Verdienst Millikans, durch seine Absorptionsversuche gezeigt zu haben, daß neben der harten Höhenstrahlung, deren Existenz ja von anderer Seite schon früher nachgewiesen war, in Erdnähe stets größere Mengen sekundärer weicherer γ-Strahlen vorkommen. Der Verlauf der Blei-Absorptionskurven von Hoffmann bezw. Běhounek läßt sich nach dieser Vorstellung leicht verstehen: die primäre harte Strahlung ist eben zu gering gegen die Wirkung der Sekundärstrahlung, um sich in den Absorptionskurven bemerkbar zu machen. Auch frühere Versuche von W. F. G. Swann[1]) und seinen Mitarbeitern, die ergeben hatten, daß im Meeresniveau die eigentliche Höhenstrahlung weit weniger als 1 I erzeuge, finden nach der Millikanschen Hypothese ihre Erklärung. Der von Kolhörster u. a. in Gefäßen von 3 mm Wandstärke (Zink) gewöhnlich mit 1—2 I im Meeresniveau angegebene Effekt der Höhenstrahlung ist also eine Summe der primären und der sekundären Wirkung der Höhenstrahlung, wobei letztere überwiegt.

Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß ich schon 1912 vermutet hatte[2]), daß ein Teil der zwischen Messungen über Wasser und über Land, z. B. an Teichen, Seen usw. beobachteten Ionisationsdifferenz auf Verschiedenheit der durch die kosmische Strahlung am Erdboden und an der Wasserfläche erregten Sekundärstrahlung zurückzuführen sei.

Für die Anwesenheit einer größeren Menge weicher Sekundärstrahlen in der Höhe sprechen auch meine Beobachtungen bei der Ballonfahrt vom 7. August 1912 (l. c.), auf der ich in 3 bis 4 km Höhe in einem sehr dünnwandigen Zinkgefäß (nach Reduktion auf Normaldruck) eine Zunahme der Ionisation um 16 I gegenüber dem Werte am Erdboden beobachtete, während die normalen Wulfschen Strahlungsapparate (Wandstärke 3 mm Zink) nur eine Erhöhung um 4 bis 5 I zeigten.

V. Aus den für die Höhenstrahlung ermittelten Absorptionskoeffizienten leitet Millikan schließlich auch eine beiläufige Schätzung der Wellenlänge ab, wobei er allerdings eine nur im Bereich viel größerer Wellenlängen (Röntgenstrahlen) geprüfte Formel[3]) benützt. Es ergibt sich als kürzeste Wellenlänge $3,8 \cdot 10^{-12}$ cm, als längste $6,7 \cdot 10^{-12}$ cm. Wenn man anderseits aus der bekannten Energiemenge, die bei der Bildung eines Heliumatoms aus Wasserstoffkernen oder bei Aufnahme eines Elektrons im Atomkern frei wird, die Schwingungszahl und Wellenlänge der begleitenden Strahlung schätzt, erhält man nach Millikan die gleiche Größenordnung.

1) Phys. Rev. (2), **16**, 420, 1920; **20**, 186, 1922; **22**, 109, 1923.
2) Physik. Zeitschr. **13**, 1093, 1912; Wien. Ber. IIa, **121**, 2030, 1912.
3) N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. A. **109**, 206, 1925; Kramers, Phil. Mag. (4) **46**, 836, 1923.

Daher hält es Millikan für wahrscheinlich, daß atomare Prozesse dieser Art, die im Weltall vielleicht an sehr vielen Stellen beständig vor sich gehen, die eigentliche Ursache der Höhenstrahlung seien. Diese Hypothese steht, wie man sieht, in einem gewissen Parallelismus mit den Anschauungen, die Nernst in seiner Schrift „Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung" (Berlin, Verlag Springer, 1921) über die Natur der Höhenstrahlung geäußert hat. Die Möglichkeit der Entstehung der Höhenstrahlung bei der Bildung von *He*-Atomen aus *H*-Kernen und Elektronen ist ja übrigens in jüngster Zeit auch von anderer Seite diskutiert worden[1])

Es scheint mir verfrüht, auch nur rohe Schätzungen der Wellenlänge der Höhenstrahlung vorzunehmen, solange die Absorptionsversuche nicht völlig geklärt sind. Außerdem weiß man heute noch nicht einmal mit Sicherheit, ob die Höhenstrahlung wirklich den Charakter einer γ-Strahlung oder den einer nahe an Lichtgeschwindigkeit reichenden β-Strahlung hat.

Wüßte man sicher, daß die Höhenstrahlung eine Hochfrequenzstrahlung ist, so würde ich nicht zögern, an Stelle der nicht in fremde Sprachen übertragbaren Bezeichnung „Höhenstrahlung" dafür den Namen „Ultra-Gammastrahlung" vorzuschlagen, der in allen Sprachen gleichlautend auch den Platz andeutet, den sie im Spektrum der elektromagnetischen Wellen einnehmen müßte.

VI. Zusammenfassung.

1. Die Bedenken, welche Hoffmann gegen die übliche Berechnungsweise der ionisierenden Wirkung einer gleichmäßig in einem absorbierenden Medium verteilten radioaktiven Substanz aus ihrer Konzentration, der Eveschen Zahl und dem Absorptionskoeffizienten vorgebracht hat, wurden an der Hand von eigenen Versuchen geprüft und für praktisch nicht zutreffend befunden.

2. Die vom gleichen Autor als möglich hingestellte Auffassung, daß am Boden die Ionisation in geschlossenen Gefäßen vielleicht ganz auf die Wirkung der bekannten radioaktiven Substanzen zurückgeführt werden könne, ist, wie Hoffmann selbst bemerkt, nicht auf die Verhältnisse in der Höhe übertragbar, außer man wollte annehmen, daß dort größere Mengen solcher Substanzen vorkommen, als in Bodennähe, was wieder den Resultaten der direkten Messungen des Emanationsgehaltes in der Höhe widerspräche.

Auf dieser Grundlage läßt sich die Herkunft der gesteigerten Ionisation jedenfalls nicht erklären. Hoffmanns Ausführungen würden daher, selbst wenn man ihnen restlos zustimmen könnte, **kein Argument gegen die Existenz der Höhenstrahlung bilden, sondern nur die Bestimmungen des Absorptionskoeffizienten dieser Strahlung unsicher erscheinen lassen.**

3. Die Absorptionsversuche von Hoffmann bzw. Běhounek in Blei scheinen zu zeigen, daß an der Erdoberfläche, in geringer Seehöhe, kein nennenswerter Betrag von Strahlung von höherem Durchdringungsvermögen existiert, als dem der γ-Strahlen von *RaC*.

Absorptionsversuche in Eis und Wasser, in Seehöhen von ca. 4 km (Kolhörster, Millikan) zeigen, daß dort eine Strahlung von viel höherer Durchdringungskraft existiert. Millikans neueste Versuche scheinen zu beweisen, daß außerdem an der Erdoberfläche noch ein beträchtlicher Betrag von Sekundärstrahlen existiert, die etwa gleiche Härte haben, wie die bekannten γ-Strahlen von *RaC*. Diese Sekundärstrahlen dürften nach Millikan durch die Umwandlung der sehr harten primären Höhenstrahlung in weiche γ-Strahlen (durch einen dem Compton-Effekt analogen Vorgang) hervorgerufen werden.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß bei Absorptionsversuchen in geringer Seehöhe der Betrag der dort vorhandenen restlichen primären Höhenstrahlung zu gering ist, um die Absorptionskurve merklich zu beeinflussen.

Die Tatsache, daß man bei Absorptionsversuchen in Wasser (in geringer Seehöhe) das Vorhandensein der relativ weichen Sekundärstrahlung übersehen hat, erklärt sich einfach daraus, daß man bei Unterwasserversuchen meist erst mit Schichtdicken von $^1/_2$ bis 1 m begonnen hat, da man ja die γ-Strahlen der gewöhnlichen radioaktiven Substanzen möglichst ausschließen wollte.

4. Es wird mit allem Vorbehalt, der bei der noch ungeklärten Natur der Höhenstrahlung geboten erscheint, für diese Strahlung die Bezeichnung „Ultra-Gammastrahlung" vorgeschlagen.

Graz, 14. Februar 1926.

(Mitteilung aus dem Physikal. Institut d. Universität Nr. 44.)

(Eingegangen 19. Februar 1926.)

1) O. Stern, Zeitschr. f. Elektrochem. 31, 448, 1925; J. H. Jeans, Nature 110, 861, 1925; A. L. Hughes u. G. E. M. Jauncey, Nature 117, 193, 1926.



Zur Frage des elektrischen Momentes des Benzolmoleküls.

Von Raymund Sänger.

In einer Arbeit über die elektrischen Momente von typischen organischen Molekülen ordnet Smyth (1) dem Benzolmolekül ein Moment von der Größe $0{,}2 \cdot 10^{-18}$ zu. Bis dahin hat man dem Benzolmolekül strenge Symmetrie zugeschrieben; so wirkt obiger Wert auffallend, um so mehr wegen des relativ noch ansehnlichen Wertes. CO hat nach Messungen von Weigt (2) ein Moment von der Größe $0{,}118 \cdot 10^{-18}$ und Zahn (3) findet für HJ $0{,}382 \cdot 10^{-18}$. In seinem äußerst lehrreichen Buch: „Structure des Molecules" benutzte auch Henri (4) obigen Wert des elektrischen Momentes des Benzolmoleküls für Betrachtungen über das Atomgerüst.

Dies veranlaßt uns, einige kritische Betrachtungen über die Art und Weise der Berechnung des elektrischen Momentes zu machen.

Ist $\mathfrak{F}$ das „innere" Feld, d. h. das elektrische Feld, das an einem Molekül angreift, so besteht allgemein die Beziehung

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \nu\mathfrak{P}, \tag{1}$$

wo $\mathfrak{E}$ das äußere wirkende elektrische Feld ist und $\mathfrak{P}$ die Polarisation. Im allgemeinen kann der Faktor ν eine Temperaturfunktion sein. Gewöhnlich wird er aber als eine Konstante des betreffenden Dielektrikums behandelt. Nach Lorentz-Lorenz ist diese Konstante des inneren Feldes bei regulären Kristallen $\nu = \frac{4\pi}{3}$; denselben Wert erhalten wir für den Fall, daß die Moleküle jede beliebige gegenseitige Lage einnehmen können. So werden wir für Gase (Assoziation natürlich ausgeschlossen) und möglicherweise für gewisse Flüssigkeiten $\nu = \frac{4\pi}{3}$ setzen dürfen. Auf jeden Fall würde diese Berechnung richtig sein für verdünnte Gase; die Konstante ν spielt aber dort keine Rolle mehr.

Mit der Beziehung $\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\mathfrak{E}$ folgern wir aus (1) die rein phänomenologische Beziehung

$$\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + \frac{4\pi - \nu}{\nu}} \cdot \frac{1}{\nu} \cdot \mathfrak{F}, \tag{2}$$

welche sich für $\nu = \frac{4\pi}{3}$ schreiben läßt

$$\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{3}{4\pi} \cdot \mathfrak{F}. \tag{2a}$$

Man versucht nun, die Polarisation vom molekularen Gesichtspunkt aus zu fassen.

Hat das Molekül ein permanentes Moment (μ), so versucht es sich in die Feldrichtung einzustellen, gehemmt wird es aber durch die Temperaturbewegung und es wird sich im Mittel eine Gleichgewichtslage herstellen. Debye hat in diesem Sinne das mittlere Moment eines Moleküls unter Zugrundelegung des Boltzmann-Maxwellschen Verteilungsgesetzes berechnet zu

$$\overline{\mathfrak{m}} = \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \mathfrak{F};$$

dabei ist die Assoziation vernachlässigt. Zu diesem Moment kommt nun der Beitrag von der Deformierbarkeit des Moleküls

$$\mathfrak{m}' = \gamma' \cdot \mathfrak{F},$$

wo γ' die Polarisierbarkeit des Moleküls bedeutet; welche Fassung wiederum nur streng richtig ist, wenn wir von den gegenseitigen Kräftewirkungen der Moleküle absehen (die Moleküle in beträchtlicher Entfernung voneinander sind), die Polarisierbarkeit des Moleküls also unabhängig ist von der Dichte. So erhalten wir für die Polarisation

$$\mathfrak{P} = \frac{N}{M} \cdot \varrho\left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT}\right)\mathfrak{F}, \tag{3}$$

wo N die Loschmidtsche Zahl, M das Molekulargewicht und ϱ die Dichte bedeutet. Gleichung (3) in Verbindung mit (2a) gibt dann die Debyesche Beziehung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N}{M}\left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT}\right), \tag{4}$$

welche sich in der Form schreiben läßt

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{\varrho} = b + \frac{a}{T}, \tag{4a}$$

wo a und b Konstante sind. Dies läßt sich als lineares Gesetz darstellen

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{T}{\varrho} = a + bT. \tag{4b}$$

Es sei betont, daß diese lineare Gesetzmäßigkeit nur für Gase und nichtassoziierende Dämpfe gelten kann, höchstens für bestimmte Flüssigkeiten. Dies wurde von Debye früher schon und neuerdings wiederum im Artikel: „Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften" (Marx Handbuch für Radiologie VI) ausdrücklich erwähnt und ist auch bei den bis heute untersuchten Gasen und nichtassoziierenden Dämpfen restlos bestätigt worden.

Ist die Linearität von $\frac{\varepsilon_{\text{exp}} - 1}{\varepsilon_{\text{exp}} + 2}\frac{1}{\varrho_{\text{exp}}}$ als

Funktion von $\frac{1}{T}$ graphisch festgestellt, so kann mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate a und b bestimmt, und aus a mit der Formel

$$\mu^2 = \frac{\varrho M \cdot k}{4\pi N} \cdot a \qquad (5)$$

das Moment μ berechnet werden.

Gans und Isnardi (5) und später auch noch einige andere, haben an Hand von Messungen der Dielektrizitätskonstanten über ein weites Temperaturgebiet die Ungültigkeit obiger Gesetze für bestimmte Flüssigkeiten gezeigt. Gans (6) versuchte durch eine neue Theorie der Temperaturempfindlichkeit der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten gerecht zu werden. Dies ist insofern als Erweiterung der Debyeschen Theorie anzusehen, als versucht wird, den Einfluß der umgebenden Moleküle genauer abzuschätzen als das durch den Feldansatz $\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \nu \mathfrak{P}$ mit konstantem ν geschieht. Er geht dabei folgendermaßen vor:

Um das Feld $\mathfrak{F}$, das auf ein Molekül einwirkt, zu berechnen, denken wir uns dasselbe zunächst entfernt und zwei Kugeln um den früheren Mittelpunkt des Moleküls gelegt; die größere Kugel sei so groß, daß die Wirkung aller außerhalb liegenden Moleküle auf das Feld $\mathfrak{F}$ durch die Polarisation gefaßt werden kann. Dieser Beitrag $\mathfrak{F}_1$, zur innern Feldstärke ist demnach dargestellt durch

$$\mathfrak{F}_1 = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}. \qquad (6)$$

$\mathfrak{F}_1$ ist die „geordnete erregende" Kraft. Dazu kommt ein vektorieller Zusatz $\mathfrak{F}_2$, das „molekulare" Feld, welches von all den zwischen beiden Kugelflächen liegenden Molekülen herrührt, wobei der Radius s der inneren Kugel gleich der kleinsten möglichen Entfernung der Mittelpunkte zweier Moleküle (Moleküldurchmesser im Sinne der kinetischen Gastheorie) genommen wird. Das gesamte innere Feld gibt sich dann zu

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2 .$$

Der betrachtete Zusatz $\mathfrak{F}_2$ wird mit einer Wahrscheinlichkeitsrechnung zu fassen gesucht. Die Durchführung dieser Rechnung ergibt die Polarisation $\mathfrak{P}$ ausgedrückt durch die geordnete erregende Kraft $\mathfrak{F}_1$. So erhalten wir für den allgemeinen Fall, daß die Moleküle permanente Momente besitzen, die zwar durch das Feld am Orte des Moleküls beeinflußt werden können,

$$\mathfrak{P} = \frac{N}{M} \cdot \varrho \left[g + \frac{4\mu}{3\sqrt{\pi}\, F_0} \, \Psi\!\left(\frac{kT}{\mu F_0}\right)\right] \cdot \mathfrak{F}_1 , \qquad (7)$$

wo $F_0 = \frac{4}{3}\mu \sqrt{\frac{\pi \frac{N}{M}\cdot\varrho}{s^3 - \frac{8\pi}{3}\cdot g^2 \frac{N}{M}\cdot\varrho}}$ der wahrscheinlichste Wert des Molekularfeldes, $\Psi(\tau)$ eine tabellarisch niedergelegte Funktion ist und g die Polarisierbarkeit des Moleküls bedeutet. Die Rechnung berücksichtigt weder die Assoziation noch die Agglomeration der Moleküle. Aus (6) folgt die analoge Beziehung zu (2a)

$$\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{3}{4\pi} \cdot \mathfrak{F}_1 ,$$

diese ergibt mit (7) zusammen die Gansschen Ausdrücke, die wir in der von Isnardi gebrauchten Form geben

$$\left.\begin{aligned} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho} = C + \frac{A}{T}\, \Phi(\tau);\ \tau = \frac{T}{B}\sqrt{\frac{1 - d\varrho}{\varrho}} \\ \Phi(\tau) = \tau\, \Psi(\tau) \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Die Konstanten A, B, C und d ersetzen folgende Ausdrücke

$$A = \frac{16\sqrt{\pi}}{9} \frac{N^2 \mu^2}{RM};\quad B = \frac{4 N^2 \mu^2}{3R} \sqrt{\frac{\pi}{s^3 N M}};$$

$$C = \frac{4\pi N \cdot g}{3M};\quad d = \frac{8}{3\pi}\left(\frac{BC}{A}\right)^2,$$

$R = k \cdot N$ ist die Gaskonstante.

Die Konstante C wird aus der Optik übernommen. Bei den großen Schwingungszahlen im optischen Gebiet können die Moleküle mit ihren permanenten Momenten sich nicht mehr einstellen; wir haben es nur noch mit den Verschiebungselektronen, der Polarisierbarkeit des Moleküls zu tun. Demnach ist die Größe C, bei Debye b, im eigentlichen Sinne das optische Glied. Um C zu bestimmen wird angenommen, daß die Refraktion mit Hilfe einer einzigen ultravioletten Eigenfrequenz dargestellt werden kann. Das ergibt für C die Darstellung

$$C = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\varrho}\left(1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}\right), \qquad (9)$$

λ ist dabei die Wellenlänge des Brechungsindex n, λ_0 die ultraviolette Eigenschwingung. Nun haben aber gerade die Dipolflüssigkeiten im Ultraroten Absorptionsbanden. Dieser Einfluß wird indessen bei der angegebenen Berechnung von C gar nicht berücksichtigt, so daß der Zahlenwert vermutlich relativ wenig genau sein dürfte. Wie diese Ungenauigkeit sich in der Berechnung des Momentes stark auswirken kann, werden wir später noch sehen.

Die Konstanten A und B werden nun durch sukzessive Approximation bestimmt, indem der

Verlauf der Temperaturfunktion $\frac{\varepsilon_{exp}-1}{\varepsilon_{exp}+2}\frac{1}{\varrho_{exp}}-C$ in Einklang mit dem Verlauf der theoretischen Funktion $\frac{A}{T}\Phi\left(\frac{B}{T}\sqrt{\frac{1-d\cdot\varrho}{\varrho}}\right)$ gebracht wird; daraufhin wird aus den Konstanten A und B das elektrische Moment μ und der Molekulardurchmesser s ermittelt. Die Größenordnung der so gefundenen Werte ist vernünftig.

Ohne auf die Grundlagen der Gansschen Theorie einzugehen, möchten wir nur noch daran erinnern, daß in keiner Weise die Assoziation berücksichtigt wurde, daß also auch im Gansschen Sinne A und B für assoziierende Flüssigkeiten ihre Konstanz einbüßen. Trotzdem hat Isnardi das Verfahren angewandt auf Äthyl- und Methylalkohol, was dann auch in der zitierten Arbeit zu dem Fehlschluß führte, daß diese beiden typisch polaren Verbindungen keine permanente Momente besitzen sollten.

Nun hat Smyth (1a) die Gansschen Formeln auf andere Weise ausgewertet, die ihm gestattet, auch für assoziierende Flüssigkeiten zu einem eventuellen annehmbaren Resultat zu gelangen. Die Beziehung (8) läßt sich schreiben in der Form

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{\varrho}=C+\frac{4}{3}\sqrt{\frac{s^3N}{M\varrho}-\frac{3C^2}{2\pi}}\cdot\Psi(\tau), \quad (10)$$

wobei sich aus $\tau=\frac{B}{T}\sqrt{\frac{1-d\cdot\varrho}{\varrho}}$ ergibt

$$\mu=\sqrt{\frac{3RT}{4N\tau}\sqrt{\frac{s^3M}{\pi N\varrho}-\frac{3M^2C^2}{2\pi^2N^2}}}. \quad (11)$$

Zunächst wird C wiederum auf optischem Weg bestimmt. Der Molekulardurchmesser s wird nun aber ebenfalls separat berechnet und zwar aus der Größe b der van der Waalsschen Beziehung oder aus der Viskosität. Dann wird die bei einer bestimmten Temperatur gemessene Dielektrizitätskonstante mit der zugehörigen Dichte samt dem gefundenen Werte von C und s und den übrigen Größen in (10) eingesetzt und so der Wert der Funktion $\Psi(\tau)$ ermittelt. Aus der graphischen Darstellung der Funktion wird nun das zugehörige Argument τ bestimmt und mit Hilfe von (11) das elektrische Moment μ erhalten.

Für nichtassoziierende Flüssigkeiten genügte also völlig, was von Smyth geziemend hervorgehoben wird, die Kenntnis der Dielektrizitätskonstante bei einer einzigen Temperatur, sofern man nicht nur einer einzigen Messung von ε und ϱ genügend Vertrauen schenkt und sich auf den Boden der Gansschen Theorie stellt, sondern außerdem optische Polarisation und Moleküldurchmesser unabhängigen Betrachtungen über den Brechungsexponent, bzw. die Viskosität entnimmt. Diesem Verfahren würde an Hand der Debyeschen Formel eine Methode entsprechen, wobei zunächst von $\frac{\varepsilon_{exp}-1}{\varepsilon_{exp}+2}\frac{1}{\varrho}$ der optisch ermittelte Wert b subtrahiert und dann das Moment μ nachträglich aus $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{\varrho}-b=A'$ zu $\mu=\sqrt{\frac{9kMT\cdot A'}{4\pi N}}$ berechnet wird.

So gelingt Smyth die Berechnung des elektrischen Momentes für eine Großzahl von Flüssigkeiten. Für die wenigen Fälle, in denen die Dielektrizitätskonstante einer nichtassoziierenden Flüssigkeit als Funktion der Temperatur bekannt ist, rechnet Smyth zu den verschiedenen Temperaturen das entsprechende Moment μ aus, welches sich nun als absolut konstante Größe erweisen sollte. Bei einigen Flüssigkeiten zeigt sich tatsächlich eine solche Konstanz aber nur in bestimmten Rahmen und kann durchaus nicht als Stütze der Theorie gelten. Meistens haben wir ein leichtes Anwachsen des berechneten μ-Wertes, ein starkes Wachsen dagegen bei assoziierenden Flüssigkeiten. Durch die Ermangelung der vollständigen Freiheit der Moleküle könnte die Assoziation eben ein zu kleines berechnetes Moment ergeben, welches sich mit dem Ansteigen der Temperatur, also mit dem Abnehmen des Assoziationsgrades, immer mehr dem wahren Wert nähern wird. So sollte also gerade das Verhalten des berechneten Momentes Aufschluß geben können über den Assoziationsgrad. Für diese Flüssigkeiten gibt es auch nach Smyth nichts anderes als die Bestimmung der Dielektrizitatskonstanten des Dampfes bei genügend hoher Temperatur, aus welcher dann die Gans sche Beziehung, die hier von der Debyeschen nicht verschieden ist, den wahren Wert des Momentes liefert. Smyth findet z. B. für Wasserdampf $\mu=1{,}98\cdot10^{-18}$, Jona (7) hingegen $1{,}87\cdot10^{-18}$. Die Differenz wird davon herrühren, daß Jona seinen Wert rein aus dem thermischen Verhalten der Dielektrizitätskonstanten folgert, während Smyth entsprechend seiner Methode zu verschiedenen Temperaturen (jene, für welche Jona die Dielektrizitätskonstante gemessen) das elektrische Moment mit dem aus der Optik übernommenen C rechnet und dann den bei der höchsten Temperatur ermittelten Wert als den genauesten bezeichnet. Es sei noch erwähnt, daß Smyth bei Dämpfen die gegenteilige Wirkung der Assoziation auf den berechneten Wert des Momentes findet,

nämlich ein Abnehmen mit steigender Temperatur.

Auf Grund der durch Graffunder (8) ausgeführten Messungen der Dielektrizitätskonstanten findet Smyth für Benzol das Moment $0{,}2 \cdot 10^{-18}$.

Bei Benzol kommt nun, wie es auch sonst häufig der Fall sein wird, die optisch ermittelte Konstante C nahe dem Werte $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\varrho}$ zu liegen. Dies werden wir eben erwarten müssen bei Substanzen ohne oder mit ziemlich kleinem Dipol. Für C von Benzol erhält man 0,32185; während für $\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho}\right)_{T=293}$ 0,3395 gefunden wird. Da zur Bestimmung des Arguments der Funktion $\Psi(\tau)$ die Differenz von $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\varrho}$ und C in Frage kommt (Gleichung 10), kann ein kleiner Fehler in C stark auf den berechneten Wert des Momentes einwirken. Man bedenke nur, wie ein kleiner Fehler in C leicht einen Zeichenwechsel der Differenz verursachen könnte. Nun ist aber die Übernahme der Konstanten C aus dem optischen Gebiet, was wir bereits oben auseinandergesetzt haben, an sich schon ein Notbehelf. So werden wir dem berechneten Momente des Benzolmoleküls keine große Bedeutung beimessen können. Auf jeden Fall bietet dieses Vorgehen nicht die geringste Gewähr für die Zuverlässigkeit des berechneten Wertes.

An dieser Stelle sei auf die prinzipiellen Einwände gegen die Gansche Theorie der Temperaturempfindlichkeit der Dielektrizitätskonstanten hingewiesen, welche von Debye im zitierten Artikel des Handbuches erhoben wurden, wo der Kombinierung der nach dem Boltzmann-Maxwellschen Verteilungsgesetze gerechneten Orientierungswahrscheinlichkeit der Dipolmoleküle mit dem Wahrscheinlichkeitsgesetz für das molekulare Feld $\mathfrak{F}_2$ die schwersten Bedenken entgegengebracht werden.

Wir möchten nun betonen, daß, wie wir festgestellt haben, der Nachweis eines elektrischen Momentes des Benzolmoleküls durchaus nicht bindend ist. Die für andere Flüssigkeiten auch mit unbestrittenem Dipolcharakter nach betrachtetem Verfahren ermittelten Werte des elektrischen Momentes entbehren jeder zuverlässigen Genauigkeit. So glauben wir auch auf eine Ausbeutung der Theorie für die Molekularstruktur, wie dies im speziellen für Kohlenwasserstoffe in der Literatur bereits geschehen (Smyth (1), Henry (4)), nicht soviel Gewicht legen zu dürfen. Übrigens ist schon von Ebert (11) darauf hingewiesen worden; er hat hauptsächlich die Anwendung dieser ermittelten Werte des elektrischen Momentes auf das Atomgerüst als viel zuweitgehend dargelegt.

Es sei erwähnt, daß Graffunder seine experimentellen Befunde an Benzol selber mittels der Ganschen Theorie auszuwerten versuchte, und zwar im Sinne Isnardis. Er fand dabei für die Konstanten A und B keine endlichen Lösungen, was er dahin deutete, daß keine permanenten Momente vorhanden.

Wir wollen nun zusehen, wie sich die Sache gestalten würde, bei einer strikten Anwendung des Debyeschen Ausdruckes auf das flüssige Benzol. Die Dielektrizitätskonstanten entnehmen wir den eben erwähnten Messungen Graffunders; für die Dichten verwenden wir die experimentellen Bestimmungen von Meyer und Mylius (9). Die graphische Darstellung von $\frac{\varepsilon_{\text{exp}} - 1}{\varepsilon_{\text{exp}} + 2} \frac{1}{\varrho}$ zeigt nach Fig. 1[1]) in bezug auf $\frac{1}{T}$ Linearität. Die numerischen Werte können aus der Tabelle I entnommen werden.

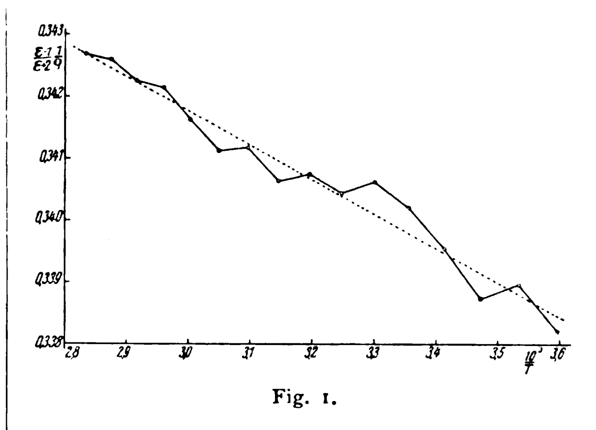


Fig. 1.

In der ersten Kolonne der Tabelle I ist die absolute Temperatur eingetragen; dann folgt deren reziproker Wert; hierauf kommt die Dielektrizitätskonstante, die Dichte ϱ und in der fünften Kolonne der Wert von $y_{\text{exp}} = \frac{\varepsilon_{\text{exp}} - 1}{\varepsilon_{\text{exp}} + 2} \frac{1}{\varrho}$, den wir aus den Werten der dritten und vierten Kolonne erhalten.

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ergibt sich das lineare Gesetz $y = b + a\left(\frac{1}{T}\right)$ zu

$$y = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\varrho} = 0{,}35839 - 5{,}5435 \cdot \frac{1}{T}, \quad (12)$$

mit einem mittleren Fehler in y von 0,00026.

1) Die scheinbaren großen Abweichungen kommen vom großen Maßstab für $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \frac{1}{\varrho}$.

Tabelle I.

T	$\frac{1}{T}$	ε_{exp}	ϱ	$y_{exp} = \frac{\varepsilon_{exp} - 1}{\varepsilon_{exp} + 2} \frac{1}{\varrho}$	$y_{theor} = b + a\left(\frac{1}{T}\right)$
278	$3{,}59_7 \cdot 10^{-3}$	2,302	1,1175	$0{,}3382_0$	0,33845
283	$3{,}53_4$	2,295	1,1242	$0{,}3389_6$	0,33880
288	$3{,}47_2$	2,283	1,1308	$0{,}3387_3$	0,33914
293	$3{,}41_3$	2,276	1,1379	$0{,}3395_5$	0,33947
298	$3{,}35_6$	2,268	1,1451	$0{,}3402_0$	0,33978
303	$3{,}30_0$	2,259	1,1523	$0{,}3406_2$	0,34009
308	$3{,}24_7$	2,248	1,1588	$0{,}3404_3$	0,34039
313	$3{,}19_5$	2,239	1,1658	$0{,}3407_4$	0,34068
318	$3{,}14_5$	2,228	1,1728	$0{,}3406_3$	0,34095
323	$3{,}09_6$	2,219	1,1808	$0{,}3411_7$	0,34122
328	$3{,}04_9$	2,207	1,1890	$0{,}3411_2$	0,34149
333	$3{,}00_3$	2,198	1,1971	$0{,}3416_2$	0,34174
338	$2{,}95_9$	2,190	1,2047	$0{,}3421_3$	0,34199
343	$2{,}91_5$	2,180	1,2124	$0{,}3422_5$	0,34222
348	$2{,}87_4$	2,171	1,2203	$0{,}3425_9$	0,34246
353	$2{,}83_3$	2,161	1,2282	$0{,}3426_8$	0,34268

Die Werte, die für $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\varrho}$ aus diesem linearen Gesetze folgen, sind unter y_{theor} in der letzten Kolonne der Tabelle I wiedergegeben. Wir sehen, der zweite Term der Beziehung (12) ist zwar klein, aber negativ; was einem imaginären Werte des Momentes entsprechen würde. Der Ausdruck kann also nicht verwendet werden, obgleich Benzol zu den nichtassoziierenden Flüssigkeiten gehört.

Bei der Unklarheit über den Wert des Faktors ν bei der Berechnung des inneren Feldes scheint es angebracht, sich die Frage vorzulegen, ob nicht vielleicht eine geeignete Wahl von ν allein ausreichen würde, den Beobachtungen gerecht zu werden. Unter Voraussetzung, daß die Polarisierbarkeit γ unabhängig ist von der Dichte, daß also

$$\mathfrak{P} = \frac{N}{M} \varrho \cdot \gamma \cdot \mathfrak{F}$$

folgern wir direkt aus der Beziehung (2)

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varrho} = 4\pi \frac{N}{M} \gamma \left[1 + \frac{\nu}{4\pi}(\varepsilon - 1)\right], \quad (13)$$

wobei zudem zunächst γ temperaturunempfindlich gedacht wird, d. h. Dipolfreiheit vorausgesetzt wird. Wir fordern demnach das lineare Gesetz

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varrho} = p + q(\varepsilon - 1). \quad (13a)$$

Tatsächlich zeigt sich, wie wir aus Fig. 2 ersehen, befriedigende Linearität von $\frac{\varepsilon_{exp} - 1}{\varrho}$ in bezug auf $\varepsilon - 1$; Tabelle II gibt die zugehörigen numerischen Werte. (Man könnte versuchen die Beziehung (13a) auch auf eine Dipolsubstanz anzuwenden, worauf wir später noch eingehen.)

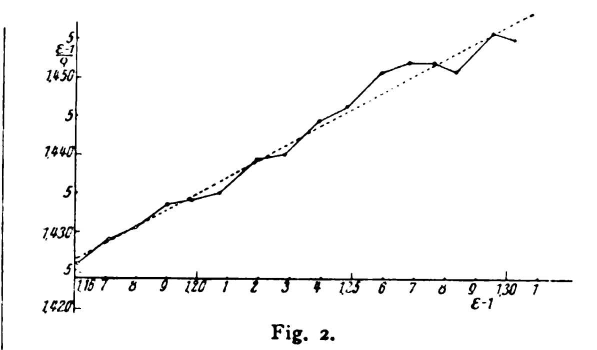


Fig. 2.

Tabelle II.

T	$\varepsilon_{exp} - 1$	$\frac{\varepsilon_{exp} - 1}{\varrho}$	$\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varrho}\right)_{theor} = p + q(\varepsilon - 1)$
278	1,302	$1{,}455_0$	1,4572
283	1,295	$1{,}455_8$	1,4557
288	1,283	$1{,}450_8$	1,4531
293	1,276	$1{,}452_0$	1,4516
298	1,268	$1{,}452_0$	1,4498
303	1,259	$1{,}450_7$	1,4479
308	1,248	$1{,}446_2$	1,4455
313	1,239	$1{,}444_4$	1,4435
318	1,228	$1{,}440_1$	1,4411
323	1,219	$1{,}439_4$	1,4392
328	1,207	$1{,}435_1$	1,4366
333	1,198	$1{,}434_1$	1,4346
338	1,190	$1{,}433_6$	1,4329
343	1,180	$1{,}430_6$	1,4307
348	1,171	$1{,}429_0$	1,4288
353	1,161	$1{,}425_9$	1,4266

In der dritten Kolonne der Tabelle II sind die Werte von $\frac{\varepsilon - 1}{\varrho}$, wie sie aus $\varepsilon_{exp} - 1$ und der Dichte ϱ der Tabelle I resultieren, wiedergegeben. Hierauf sind mit der Methode der

kleinsten Quadrate die Konstanten p und q bestimmt worden, wobei sich ergab

$$\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varrho}\right)_{\text{theor}} = 1{,}17470 + 0{,}2170\,(\varepsilon - 1) \quad (14)$$

mit einem mittleren Fehler in $\frac{\varepsilon - 1}{\varrho}$ von 0,0014. In der Kolonne 4 der Tabelle II sind die Werte von $\frac{\varepsilon - 1}{\varrho}$, wie sie sich aus der Beziehung (14) ergaben, eingetragen.

Die zugehörige Konstante ν des inneren Feldes läßt sich nach (13) und (13a) berechnen aus $\nu = \frac{q}{p} \cdot 4\pi$, wofür im vorliegendem Falle $\nu = \frac{4\pi}{5{,}4142}$ resultiert. Wir hätten also für ν einen kleineren Wert als $\frac{4\pi}{3}$ zu setzen. Wenn wir also für ν diesen gefundenen Wert setzen, könnten wir mit der aus (13) folgenden Beziehung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + \frac{4\pi - \nu}{\nu}} \cdot \frac{1}{\varrho} = \nu \frac{N}{M} \cdot \gamma = \text{const} \quad (15)$$

den Beobachtungen am Benzol vollständig gerecht werden, dabei wäre Dipolfreiheit angenommen.

Da die experimentellen Befunde an sich beide betrachteten Werte von ν zulassen, sehen wir uns veranlaßt, unsere Betrachtungen in dieser Hinsicht noch zu erweitern. Wir wollen nun in dem Ausdruck (13) für die Polarisierbarkeit γ des Moleküls setzen

$$\gamma = \gamma_1 + \frac{\gamma_2}{T},$$

indem wir also γ als temperaturempfindlich betrachten, d. h. den Dipolcharakter einer Substanz mit einbeziehen. Dann läßt sich dieser erweiterte Ausdruck (13) schreiben in der Form

$$\frac{\varepsilon - 1}{1 + c\,(\varepsilon - 1)} \cdot \frac{1}{\varrho} = 4\pi \frac{N}{M}\left(\gamma_1 + \frac{\gamma_2}{T}\right), \quad (16)$$

wobei wir für $\frac{\nu}{4\pi}$ zur Abkürzung c gesetzt haben. Für $\nu = \frac{4\pi}{3}$ $\left(\text{bzw. } \frac{4\pi}{5{,}4142}\right)$ entspricht demnach $c = \frac{1}{3}$ $\left(\text{bzw. } \frac{1}{5{,}4142}\right)$; so wird die allgemeine Beziehung (14) für $c = \frac{1}{3}$ schlechthin in den Debyeschen Ausdruck (4) übergehen, was auch ohne weiteres ersichtlich ist. Für $c = \frac{1}{5{,}4142}$ folgt für Benzol (Gleichung (15)) Konstanz der linken Seite, was dann $\gamma_2 = 0$ verlangen würde und eben in Einklang mit den gemachten Forderungen steht.

Der Ausdruck (16) bedingt das lineare Gesetz

$$\frac{\varepsilon - 1}{1 + c\,(\varepsilon - 1)} \cdot \frac{1}{\varrho} = A + B\left(\frac{1}{T}\right), \quad (16\text{a})$$

worin eben A und B Konstante bedeuten.

Wir wären nun geneigt, jenem c oder also jener Konstanten ν des inneren Feldes den Vorzug zu geben, die uns aus den experimentellen Werten beste Linearität für den Ausdruck (16) ergeben würde. Wir müßten also, da wir für Dipolfreiheit des Benzols eintreten, erwarten, daß für $c = \frac{1}{5{,}4142}$ die dabei erhaltene Horizontale

$$\frac{\varepsilon - 1}{1 + \frac{\varepsilon - 1}{5{,}4142}} \cdot \frac{1}{\varrho} = A = \text{const}$$

am besten den Beobachtungen gerecht wird. Wir werden aber bald sehen, daß die experimentellen Befunde viel zu ungenau sind, um in dieser Frage irgendwelchen Entscheid zu geben.

Im folgenden sei unter y der Ausdruck

$$\frac{\varepsilon - 1}{1 + c\,(\varepsilon - 1)} \cdot \frac{1}{\varrho}$$

verstanden, wobei wir unter y_{exp} jenen Wert verstehen, den wir durch Einsetzen von ε_{exp} erhalten und unter y_{theoret} jenen, der sich aus dem ermittelten linearen Gesetze $y = A + B\left(\frac{1}{T}\right)$ ergibt. Wir werden der angedeuteten Sache am besten beikommen, indem wir zusehen, wie sich der Verlauf von y_{exp} als Funktion von $\frac{1}{T}$ für einige bestimmte Werte von c gestaltet. So z. B. für c gleich 0, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5{,}4142}$, $\frac{1}{3}$ und 1. Hierauf werden wir versuchen, in jedem einzelnen Falle den Verlauf dieser Funktion zu ersetzen durch eine gerade Linie. Für $c = \frac{1}{3}$ und $\frac{1}{5{,}4142}$ ist die Hauptarbeit bereits getan und zwar in strenger Weise; für die übrigen Fälle bedienen wir uns einer graphischen Methode, welche für unsere Zwecke vollkommen genügt. Auf diese Weise ergibt sich der Wert für y_{theoret}, welcher dann direkt mit y_{exp} verglichen werden kann



und woraus sich der mittlere Fehler f, d. h. die mittlere Abweichung von der Linearität

$$\left[f = \sqrt{\frac{(y_{\exp} - y_{\text{theoret}})^2}{n-1}}\right]$$

und hierauf der mittlere relative Fehler $F = \frac{f}{y}$ kurzerhand berechnen läßt. Um nun direkt einen Vergleich mit dem Experiment zu ermöglichen, ermitteln wir bei jeder diesbezüglichen Temperatur aus y_{theoret} und aus der Dichte ϱ (welche um eine volle Stelle genauer bekannt ist) den zugehörigen Wert von ε, den wir entsprechend als $\varepsilon_{\text{theoret}}$ bezeichnen.

Die nun folgenden Tabellen mögen im obigen Sinne verstanden werden, dabei führen wir in allen Tabellen den Wert von $\varepsilon_{\exp}$ an, um einen direkten Vergleich mit $\varepsilon_{\text{theoret}}$ zu ermöglichen, lassen aber die Temperatur T und ihren reziproken Wert weg, welche beide aus $\varepsilon_{\exp}$ vermittelst der Tabelle I abgelesen werden könnten. Im weiteren bedeute f_ε den mittleren Fehler in ε, d. h. die mittlere Abweichung des theoretischen Wertes von ε vom experimentellen. Da für das elektrische Moment die Konstante B maßgebend ist, ist diese Größe ebenfalls den Tabellen zugefügt.

1. $c = 0$ $\left(\nu = 0,\ y = \frac{\varepsilon - 1}{\varrho}\right.$; das Feld $\mathfrak{F}$, das am Molekül angreift, direkt gleichgesetzt dem äußeren Feld $\mathfrak{E}$, $y_{\exp} = \frac{\varepsilon_{\exp} - 1}{\varrho}$, wie in Tabelle II; y_{theoret} aber als $\left. A + B \cdot \frac{1}{T}.\right)$

Tabelle III.

$\varepsilon_{\exp}$	$y_{\exp}$	y_{theoret}	$\varepsilon_{\text{theoret}}$
2,302	$1,455_0$	1,4603	2,3068
2,295	$1,455_8$	1,4575	2,2965
2,283	$1,450_8$	1,4547	2,2864
2,276	$1,452_0$	1,4523	2,2763
2,268	$1,452_0$	1,4498	2,2661
2,259	$1,450_7$	1,4473	2,2560
2,248	$1,446_2$	1,4450	2,2470
2,239	$1,444_1$	1,4427	2,2375
2,228	$1,440_1$	1,4404	2,2282
2,219	$1,439_1$	1,4382	2,2180
2,207	$1,435_1$	1,4361	2,2078
2,198	$1,434_1$	1,4339	2,1978
2,190	$1,433_6$	1,4321	2,1888
2,180	$1,430_6$	1,4301	2,1796
2,171	$1,429_0$	1,4282	2,1704
2,161	$1,425_9$	1,4263	2,1613

$B = 44{,}50$, $f = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$, $F = \frac{2{,}2 \cdot 10^{-3}}{1{,}443} = 1{,}5_2 \cdot 10^{-3}$,
$f_\varepsilon = 1{,}94 \cdot 10^{-3}$.

2. $c = \frac{1}{10}$.

Tabelle IV.

$\varepsilon_{\exp}$	$y_{\exp}$	y_{theoret}	$\varepsilon_{\text{theoret}}$
2,302	1,287	1,2906	2,3057
2,295	1,289	1,2895	2,2957
2,283	1,286	1,2885	2,2860
2,276	1,288	1,2875	2,2758
2,268	1,289	1,2867	2,2659
2,259	1,288	1,2858	2,2560
2,248	1,286	1,2849	2,2471
2,239	1,285	1,2840	2,2377
2,228	1,283	1,2833	2,2287
2,219	1,283	1,2825	2,2185
2,207	1,281	1,2818	2,2083
2,198	1,281	1,2811	2,1984
2,190	1,281	1,2804	2,1892
2,180	1,280	1,2798	2,1802
2,171	1,279	1,2791	2,1709
2,161	1,278	1,2784	2,1618

$B = 16{,}00$, $f = 1{,}4_9 \cdot 10^{-3}$, $F = \frac{1{,}49 \cdot 10^{-3}}{1{,}285} = 1{,}1_6 \cdot 10^{-3}$,
$f_\varepsilon = 1{,}6_9 \cdot 10^{-3}$.

3. $c = \frac{1}{5{,}4142}$ (y_{theoret} ist in diesem Falle gleich der Konstanten A, also gleich dem konstanten Werte 1,17470.)

Tabelle V.

$\varepsilon_{\exp}$	$y_{\exp}$	y_{theoret}	$\varepsilon_{\text{theoret}}$
2,302	1,173		2,3044
2,295	1,175		2,2948
2,283	1,173		2,2855
2,276	1,175		2,2756
2,268	1,176		2,2657
2,259	1,177		2,2559
2,248	1,175		2,2473
2,239	1,175		2,2381
2,228	1,174	1,1747	2,2290
2,219	1,175		2,2188
2,207	1,174		2,2085
2,198	1,174		2,1985
2,190	1,175		2,1893
2,180	1,175		2,1801
2,171	1,175		2,1708
2,161	1,174		2,1617

$B = 0$, $f = 1{,}0_1 \cdot 10^{-3}$, $F = \frac{1{,}01 \cdot 10^{-3}}{1{,}175} = 0{,}86 \cdot 10^{-3}$,
$f_\varepsilon = 1{,}48 \cdot 10^{-3}$.

4. $c = \frac{1}{3}$ (Da $y_{\exp}$ und y_{theoret} gleich dem dreifachen Werte von $y_{\exp}$ bzw. y_{theoret} der Tabelle I erscheint, wollen wir von einer Aufzählung der y-Werte Umgang nehmen. Die Konstante B und der mittlere Fehler f ergeben sich ebenfalls als dreifache Werte,

wobei aber wegen der Vertauschung der Buchstaben $B = 3a$ erscheint.)

Tabelle VI.

ε_{exp}	$\varepsilon_{theoret}$
2,302	2.3033
2,295	2,2941
2,283	2,2852
2,276	2,2755
2,268	2,2658
2,259	2,2562
2,248	2,2477
2,239	2,2387
2,228	2,2296
2,219	2,2192
2,207	2,2088
2,198	2,1986
2,190	2,1892
2,180	2,1798
2,171	2,1703
2,161	2,1609

$B = -16,63$, $f = 0,78 \cdot 10^{-3}$, $F = \frac{0,78 \cdot 10^{-3}}{1,022} = 0,76 \cdot 10^{-3}$,
$f_\varepsilon = 1,36 \cdot 10^{-3}$.

5. $c = 1$ ($\nu = 4\pi$; das Feld $\mathfrak{F}$, das am Molekül angreift, gleichgesetzt der dielektrischen Verschiebung.)

Tabelle VII.

ε_{exp}	y_{exp}	$y_{theoret}$	$\varepsilon_{theoret}$
2,302	0,6321	0,63129	2,2984
2,295	0,6343	0,63352	2.2911
2,283	0,6355	0,63582	2,2845
2,276	0,6380	0,63784	2,2755
2,268	0,6402	0,63999	2,2670
2,259	0,6422	0,64197	2,2579
2,248	0,6433	0,64387	2,2504
2,239	0,6451	0,64574	2,2417
2,228	c,6464	0,64752	1,2327
2,219	0,6487	0,64934	2,2218
2,207	0,6502	0,65104	2,2102
2,198	0,6525	0,65272	2,1990
2,190	0,6546	0,65432	2,1888
2,180	0,6562	0,65594	2,1788
2,171	0,6582	0,65742	2,1680
2,161	0,6598	0,65899	2,1577

$B = -36,26$, $f = 0,635 \cdot 10^{-3}$, $F = \frac{0,635 \cdot 10^{-3}}{0,645} = 0,98 \cdot 10^{-3}$,
$f_\varepsilon = 2,7 \cdot 10^{-3}$.

Vergleichen wir die verschiedenen relativen Fehler F untereinander, so sehen wir zunächst, daß für $c = \frac{1}{3}$ wohl die beste Linearität von y_{exp} in bezug auf $\frac{1}{T}$ erreicht wird, also gerade für den Debyeschen Ausdruck; der Verlauf würde aber ein imaginäres Moment verlangen.

Ein nicht wesentlich geringerer Grad der Linearität ergäbe zwar $c = \frac{1}{5,4142}$, um aber über die Größe des Fehlers etwas Bestimmtes aussagen zu können, haben wir unser Augenmerk auf f_ε zu richten. Im großen und ganzen stimmen in allen Fällen die theoretischen Werte von ε mit den experimentellen überein, mit Ausnahme des letzten vielleicht; dabei erhalten wir wiederum den kleinsten Fehler f_ε für $c = \frac{1}{3}$ mit $1,36 \cdot 10^{-3}$; hierauf folgt $c = \frac{1}{5,4142}$ mit $1,48 \cdot 10^{-3}$.

Nun aber wird bestimmend sein, welche Genauigkeit die experimentellen Werte aufweisen. In der zitierten Arbeit schreibt Graffunder eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten von $5 \cdot 10^{-3}$ war meßbar; wir werden demnach und wie es sich auch sonst aus dem Verlauf von ε ungefähr ergeben würde, einen mittleren experimentellen Fehler von $2 \cdot 10^{-3}$ festsetzen können, jedenfalls keinen kleineren. Dies würde für uns nun heißen, daß für alle Werte von c mit Ausnahme des letzteren, der Verlauf von y_{exp} durch eine gerade Linie dargestellt werden darf, daß also die experimentellen Ergebnisse einen ganzen Bereich von c-Werten und entsprechend auch von Konstanten ν des inneren Feldes zulassen. Wir dürfen also in dieser Hinsicht in keiner Weise etwas Bestimmendes aussagen.

Genau so verhält es sich mit der Berechnung des elektrischen Momentes; denn mit c werden auch verschiedene Werte von B zulässig und damit auch für γ_2 (Gleichung (16)). Dabei würden, da γ_2 bestimmend ist für das Quadrat des elektrischen Momentes, für $c < \frac{1}{5,4142}$ reelle Werte von μ resultieren, für $c > \frac{1}{5,4142}$ (wie eben für den Fall $\frac{1}{3}$), imaginäre, entsprechend dem Vorzeichen der Konstanten B. Für $c = \frac{1}{5,4142}$ erhalten wir, wie wir das ja in obiger Betrachtung zurecht gelegt haben, $\mu = 0$. Wollten wir uns noch ein Bild machen über die zahlenmäßige Größe der resultierenden reellen Momente, so könnten wir unter Zugrundelegung der Debyeschen Berechnung des mittleren Momentes $\overline{m}$ eines Moleküls festsetzen

$$B = 4\pi \frac{N}{M} \cdot \frac{\mu^2}{3k},$$

woraus sich für die betrachteten Fälle z. B. ergeben würde:

für $c = 0$, $\mu = 0,43 \cdot 10^{-18}$,
„ $c = 1/_{10}$, $\mu = 0,26 \cdot 10^{-18}$,
„ $c = \frac{1}{5,4142}$, $\mu = 0$.



Wesentlich ist nun die Tatsache, daß aus den angeführten experimentellen Befunden an flüssigem Benzol in keiner Weise Rückschlüsse auf das elektrische Moment des Moleküls gezogen werden dürfen. Zudem besteht durchaus keine Hoffnung, wie das leicht an Hand der verwendeten Methode einzusehen ist, auf eine wesentlich genauere experimentelle Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten; so werden wir vollends auf ein solches Vorgehen verzichten müssen. Diese Sachlage ist in unserer Betrachtung sehr klar zum Ausdruck gekommen und läßt sich ohne weiteres auf andere Flüssigkeiten übertragen, wobei in jeder Weise Flüssigkeiten mit starkem Dipolcharakter mit eingeschlossen sind. Rückschlüsse aus dem thermischen Verhalten der Dielektrizitätskonstanten einer Flüssigkeit auf das elektrische Moment sind nicht zulässig. Wir sind demnach angewiesen, auf Messungen an Dampf oder an Lösungen in geringer Konzentration.

Nach unseren Darlegungen dürfen wir aus dem dielektrischen Verhalten des Benzols die symmetrische Gestalt des Moleküls nicht absprechen, wie dies unter anderem auch den Untersuchungen von Lertes (10) über den Dipolrotationseffekt entspricht. Allerdings ist bei Lertes ein Moment von der Größe $0{,}1 \cdot 10^{-18}$ die äußerste Grenze des experimentellen Nachweises.

Zusammenfassend können wir demnach sagen:

1. Die einfache Debyesche Dipoltheorie mit dem Lorentz-Lorenzschen Faktor $\nu = \frac{4\pi}{3}$ gekoppelt, liefert auf das flüssige Benzol angewandt, ein imaginäres Moment.

2. Die Ganssche Erweiterung ergibt nach der Interpretation Graffunders kein Moment, nach der Interpretation von Smyth ein Moment $\mu = 0{,}2 \cdot 10^{-18}$. An der Art und Weise der Berechnung wird Kritik geübt.

3. Es wird gezeigt, daß Rückschlüsse auf das elektrische Moment aus dem thermischen Verhalten der Dielektrizitätskonstanten einer Flüssigkeit nicht gemacht werden dürfen, wegen der nicht hinreichenden experimentellen Genauigkeit, und daß dementsprechend der experimentelle Verlauf z. B. sehr gut dargestellt werden könnte durch die Annahme, daß kein Moment vorhanden ist, aber die Konstante des inneren Feldes einen andern als den Lorentz-Lorenzschen Wert hat, daß aber ebenso nicht von einer Unzulänglichkeit des einfachen Debyeschen Ausdrucks gesprochen werden darf.

4. Nach alledem dürfen wir dem Benzol die molekulare Symmetrie nicht in Abrede stellen.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der E.T.H. in Zürich ausgeführt. Herrn Prof. Debye danke ich für vielerlei Anregung.

Literaturangaben.

1) Charles P. Smyth, The Journal of the American Chemical Society **46**, II, 215, 1923.
1a) Phil. Mag. **45**, 849, 1923.
2) Hans Weigt, Physik. Zeitschr. **22**, 643, 1921.
3) C. T. Zahn, Phys. Review **24**, 400, 1924.
4) Victor Henri, Publication de la Societe de Chimie phys. XII, 1925.
5) R. Gans u. H. Isnardi, Physik. Zeitschr. **22**, 230, 1921; H. Isnardi, Zeitschr. f. Phys. **9**, 153, 1922.
6) R. Gans, Ann. d. Phys. **64**, 481, 1921; im Zusammenhang mit einer früheren Arbeit über den Paramagnetismus. Ann. d. Phys. **50**, 163, 1916.
7) Mario Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 14, 1919.
8) W. Graffunder, Ann. d. Phys. **70**, 225, 1923.
9) Julius Meyer u. Bruno Mylius, Zeitschr. f. phys. Chem. **95**, 349, 1920.
10) Peter Lertes, Zeitschr. f. Phys. **6**, 56, 1921.
11) Ludwig Ebert, Zeitschr. f. phys. Chem. **114**, 430, 1925.

Zusatz bei der Korrektur:

Die analoge Betrachtung haben wir inzwischen durchgeführt an den Dipolflüssigkeiten Äthyläther und Äthylalkohol, wovon letzterer stark assoziierend ist. Was wir bei Flüssigkeiten erwarten können, sofern die Dichte sich in erster Näherung darstellen läßt als $\varrho = \varrho_0 + \frac{\varrho_1}{T}$, hat sich bei beiden Substanzen bestätigt, nämlich, daß der Ausdruck $\frac{\varepsilon - 1}{1 + c(\varepsilon - 1)} \cdot \frac{1}{\varrho}$ für einen ganzen Bereich von c-Werten befriedigende Linearität aufweist in bezug auf $\frac{1}{T}$.

Für $c = {}^1/_3$ wird in beiden Fällen sehr gute Linearität erhalten, wie dies z. B. aus Fig. 4 und 5 des zitierten Artikels von Debye im Handbuch für Radiologie ohne weiteres ersichtlich ist; nur wird die Konstante B, welche für das Quadrat des elektrischen Momentes maßgebend ist, bei Äther positiv, bei Alkohol aber negativ. Zu diesem sei gleich bemerkt, daß von einer Zuverlässigkeit des aus der erwähnten positiven Konstanten B berechneten Momentes des Äthyläthers nicht die Rede sein kann.

Für beide Substanzen können wir je einen Wert c_0 so bestimmen, daß der Ausdruck $\frac{\varepsilon - 1}{1 + c(\varepsilon - 1)} \cdot \frac{1}{\varrho}$ als konstant erscheinen würde. Wir haben dabei wie bei Benzol nach Gleichung (13) vorzugehen und tatsächlich erhalten wir gute Linearität von $\frac{\varepsilon - 1}{\varrho}$ in bezug



auf $\varepsilon - 1$. (Die experimentellen Daten nach den gleichen Beobachtungen wie im zitierten Artikel von Debye.) Der daraus folgende Wert der Konstanten $c_0 = \frac{q}{p}$ würde also den experimentellen Werten genügen und dabei Dipolfreiheit bedingen, was natürlich für die beiden Substanzen unmöglich zutreffen könnte. Wir erhalten so z. B. für Äthyläther ca. $c_0 = \frac{1}{1,6}$ und für Äthylalkohol ca. $c_0 = \frac{1}{7,6}$. Um diesen Wert von c_0 kämen dann die übrigen vom Experiment zugelassenen Werte zu liegen, diejenigen der einen Seite ergäben ein positives, die der andern ein negatives B. $c = 1/3$ kommt für die beiden Flüssigkeiten zu verschiedenen Seiten von c_0 zu liegen, beim Äther liefert $c = 1/3$ bekanntlich ein positives, beim Alkohol ein negatives B.

Es bestätigt sich somit wiederum, daß zuverlässige Schlüsse auf den Wert des Momentes nur aus dem thermischen Verhalten von Dämpfen gezogen werden können. Die Existenz eines Dipols kann allerdings auch bei Flüssigkeiten als sichergestellt gelten, falls anomale (Drudesche) Dispersion für elektrische Wellen vorhanden ist. (Siehe Handbuch l. c. p. 643 ff.)

Zürich, 6. Januar 1926.

(Eingegangen 6. Januar 1926.)

Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen zum Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichts derselben.

Von E. Ott.

(Mit Tafel I und II.)

Die vorliegende Arbeit[1]) wurde unternommen, um mit Hilfe der röntgenometrischen Methoden die Frage nach der Molekülgröße der sogenannten hochpolymeren Stoffe, einer Lösung näher zu bringen. Es wurden vorläufig besonders die zuckerunähnlichen polymeren Kohlenhydrate, wie Amylosen, Stärke, Inulin, Zellulose und Lichenin, untersucht[2]).

Bekanntlich hat die frühere chemische Forschung den erwähnten Stoffen eine sehr verwickelte Konstitution zugeschrieben. Nach diesen Anschauungen denkt man sich das große Molekül durch Verkettung eines relativ einfachen Grundtypes (in vorliegendem Fall der Gruppe $C_6H_{10}O_5$) aufgebaut. Die Anzahl solcher verketteten Gruppen stellt den Polymerisationsgrad dar, den man stets als sehr hoch betrachtete. Die Resultate waren aber nicht genau reproduzierbar und stark voneinander abweichend. Beispielsweise wurden für Stärke folgende Molekulargewichte gefunden: von Brown und Morris[1]) 4860, von Lintner und Düll[2]) 17496, Rodewald[3]) 24080 bis 103300 und Syniewsky[4]) 5832. Diese Werte wurden gefunden aus Molekulargewichtsbestimmungen nach den osmotischen Methoden. Später hat man erkannt, daß diese Stoffe in Lösung von typisch kolloidaler Natur sind. Wirkliche Molekulargewichtsbestimmungen sind also auf Grund solcher Messungen ziemlich aussichtslos.

Erst in neuerer Zeit hat die chemische Forschung diese Tatsache konsequent berücksichtigt und besonderes Augenmerk auf Vorgänge verwendet, die ein relativ kleines Molekül erwarten lassen[5]).

Die Kristallanalyse mit Röntgenstrahlen liefert nun ein Mittel, um den Polymerisationsgrad festzustellen. Prinzipiell ist es bei kristallinen Substanzen möglich, mit der Röntgenanalyse das Elementarparallelepiped des Kristalles zu bestimmen. Damit ist ein Raumteil gefunden, der in chemischer und physikalischer Hinsicht die gesamte Anisotropie enthält. Es ist also klar, daß bei einer bestimmten stöchiometrischen Verbindung die dem Elementarraum angehörenden Atome ein Ein- oder Vielfaches der chemischen Formel ergeben müssen; oder mit anderen Worten: Es muß mindestens ein Molekül im Elementarraum vorhanden sein[6]). Der Kristall selbst wird durch Aneinanderreihen der unter sich gleichwertigen Elementarparallelepipede aufgebaut.

Man sieht somit, daß es wohl einen Sinn hat, die Untersuchung am Kristall zur Molekülbestimmung zu verwenden. Dagegen ist zu bedenken, daß der Kristall in einem Lösungsmittel nicht bis auf diese Elementarteile oder noch weiter zu zerfallen braucht, sondern daß ein solcher Zerfall weitgehender Variationen fähig ist. Derartige Zerteilungen lassen nicht immer

1) Teilweise vorgetragen in der Sitzung der Schweiz. Physik. Gesellschaft vom 2. Mai 1925 in Zürich. Kurzer Auszug in: Archives des sciences physiques et naturelles 5me periode, Vol. 7, 1925, Seite 226.

2) Weitere Stoffe sind in Bearbeitung; die Resultate werden demnächst erscheinen.

1) Ann. d. Chem. **231**, 125, 1886, B. **24**, Ref. 723, 1891.

2) Tollens Handbuch der Kohlenhydrate, Seite 497.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 593, 1900.

4) Ann. d. Chem. **324**, 212, 260, 1902, **309**, 283, 1900.

5) Vgl. P. Karrer, Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate, 1925 (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Zsigmondy).

6) Vgl. P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, 1. Aufl. S. 427.



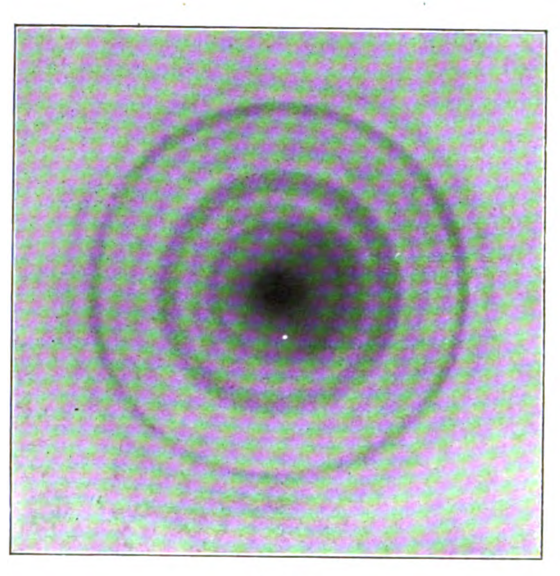
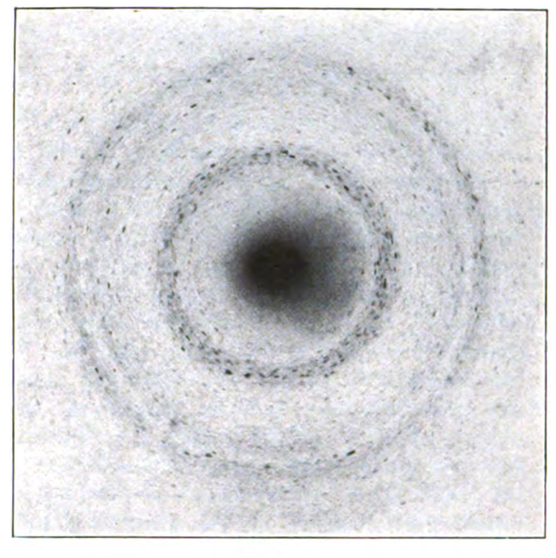


Fig. 1.



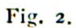


Fig. 2.

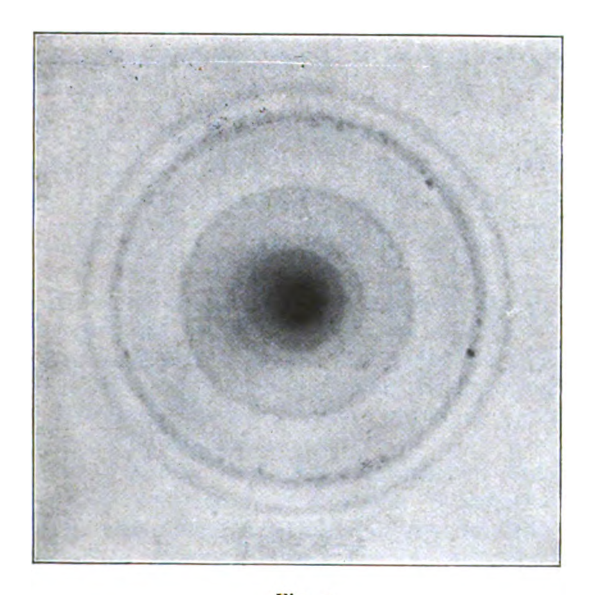


Fig. 3.

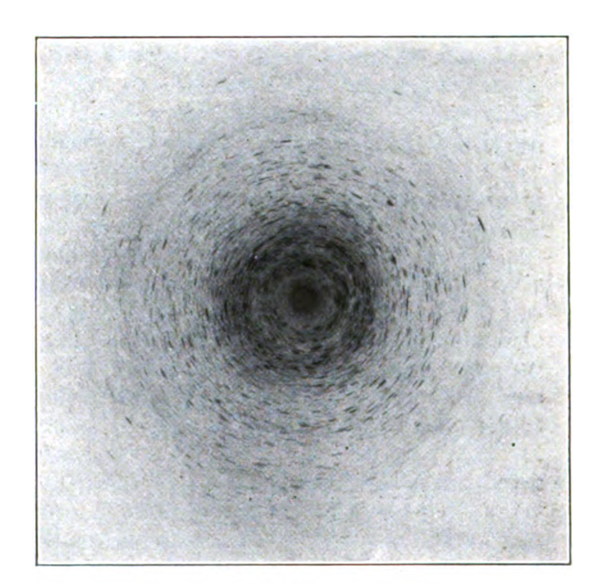


Fig. 4.

E. Ott, Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen zum Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichts derselben.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

ohne weiteres Schlüsse auf die konstitutionellen Elementarteile zu. Einwandfrei steht dagegen fest, daß das Molekül, für das ein gewisses Strukturbild zutreffend ist, mindestens einmal im Elementarraum vorhanden sein muß.

Wenn man nun bei bekanntem Elementarraum weiß, welchen Raum eine bestimmte Atomgruppe (in vorliegendem Fall die Gruppe ($C_6H_{10}O_5$)) im Kristall mindestens einnehmen muß, so ist es möglich eine obere Grenze für den Polymerisationsgrad anzugeben.

Nun hat aber nach Bragg[1]) im Kristall ein Atom immer ziemlich genau denselben Durchmesser, gleichgültig von welchen Atomen es umgeben ist. Die Größe dieses Durchmessers ist charakteristisch für die Atomart. Man kann sich somit die Atome durch Kugeln von bestimmtem Radius ersetzt denken; die dichteste Packung dieser Kugeln liefert den Kristall. Die erwähnten Atomradien haben für die hier interessierenden Atome folgende Werte: für Kohlenstoff $r = 0{,}77$ Å, für Wasserstoff $r = 0{,}73$ Å und für Sauerstoff $r = 0{,}65$ Å.

Daraus ergibt sich das Volumen, in welchem die Gruppe $C_6H_{10}O_5$ gerade noch Platz findet, folgendermaßen:

Der Kubus, der von einem Atom vom Radius r benötigt wird, ist $(2r)^3 = 8r^3$. Also ergibt sich das Totalvolumen der $C_6H_{10}O_5$-Gruppe ungefähr zu

Volumen der 6 C-Atome $= V_C = 48 r_C^3 = 22$ Å^3
Volumen der 10 H-Atome $= V_H = 80 r_H^3 = 31$ Å^3
Volumen der 5 C-Atome $= V_O = 40 r_O^3 = 11$ Å^3

Volumen v. $C_6H_{10}O_5 = V = V_C + V_O + V_H = 64$ Å^3

Die hier interessierende Atomgruppe erfüllt somit ein ungefähres Volumen von 64 Å^3.

Damit ist der erste Teil der gestellten Aufgabe gelöst. Die nun folgende Bestimmung des Elementarparallelepipedes begegnet weit größern Schwierigkeiten.

Die anfangs erwähnten organischen Substanzen kristallisieren in niederen Symmetrieklassen; außerdem sind keine genauen kristallographischen Daten bekannt. Die feinpulverigen Stoffe eignen sich nur zur Untersuchung nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. Weiterhin liefert das Diagramm bei diesen Substanzen verhältnismäßig wenig Debye-Scherrer-Ringe. Aus allen diesen Gründen ist eine vollständige Strukturbestimmung, solange keine größeren Kristalle gezüchtet werden können, sehr schwierig, ja fast aussichtslos.

1) Bragg, X-Rays and Crystal Structure.

Es ist nun aber leicht möglich, ein Volumen anzugeben, das in der Regel größer ist als der Elementarraum; somit läßt sich auch eine obere Grenze für den Polymerisationsgrad bestimmen.

Aus der Braggschen Grundgleichung für Linien erster Ordnung, nämlich $d = \frac{\lambda}{2 \sin \varphi}$ folgt für minimales φ maximales d. Die innerste Linie des Diagramms liefert also den größten Netzebenenabstand d. In der Regel wird derselbe auch zugleich Identitätsabstand sein. Außer den bekannten Möglichkeiten für das Nichteintreffen dieser Annahme ist bei organischen Substanzen, die viel Wasserstoff enthalten, noch zu berücksichtigen, daß Netzebenen, die in der Besetzung mit Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen übereinstimmen, aber in bezug auf die Wasserstoffverteilung verschieden sind, für die Reflexion der Röntgenstrahlen gleich wirken können wegen dem verschwindend kleinen Intensitätsbeitrag des Wasserstoffs. Im allgemeinen wird aber bei gleicher Verteilung der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome in einer Ebene für die Variation der Verteilung der Wasserstoffatome die Möglichkeit weit eingeschränkt sein.

Es ergibt sich somit aus dem ersten Ring in der Nähe des Primärstrahles ein maximaler Identitätsabstand und daraus eine obere Grenze für die Kantenlänge des Elementarparallelepipedes. Der Kubus über dieser Kante ist die obere Grenze für das Volumen des Elementarraumes. Durch Division desselben mit 64 Å^3 resultiert eine obere Grenze für den Polymerisationsgrad der Kohlenhydrate.

Infolge der oben erwähnten Schwierigkeiten besitzen diese Molekülgrößen nicht unbedingt definitive Bedeutung, sie sind aber in der erwähnten Streitfrage sicherlich wertvoll. Wie noch gezeigt wird, stößt man im Falle der Amylosen, die mit der Stärke sehr nahe verwandt sind, und deren Molekülgrößen nach anderen Methoden sicher bekannt sind[1]), mit Hilfe der röntgenometrischen Methode nie auf einen Widerspruch.

Dadurch gewinnen die Bestimmungen natürlich wesentlich an Zuverlässigkeit.

Die Aufnahmen wurden teils mit Eisen-, teils mit Kupferstrahlung aufgenommen. Weil nur die innerste Linie interessiert, wurde mit einer Plattenkamera gearbeitet. In den angeführten Diagrammen bedeutet φ der Glanzwinkel und s = schwach und st = stark die geschätzten Intensitäten.

Die nun zunächst folgenden Aufnahmen der Di-, Tetra- und Oktamylose sind mit Eisen-

1) Vgl. P. Karrer, loc. cit., Die kristallisierten Amylosen, S. 70.

strahlung und dem Abstand 49,4 mm zwischen Mitte des Substanzstäbchens und Platte gemacht worden.

Die Diagramme liefern folgende Daten:

Diamylose (Fig. 1)		Tetramylose (Fig. 2)		Oktamylose (Fig. 3)	
st	4° 53′	s	6° 8,5′	s	3° 28′
s	6° 8,5′	st	8° 17′	s	4° 49,5′
st	8° 25′	s	10° 17,5′	s	8° 26,5′
s	10° 31′	s	12° 54,5′	s	11° 47′
s	11° 54,5′	st	14° 30,5′	st	12° 57,5′
st	13° 10′	s	20° 22′	s	14° 40′
s	14° 33′				

Daneben sind noch einige ganz schwache Linien vorhanden deren Ausmessung aber zu unsicher ist.

Für die Diamylose ergibt sich aus der innersten Linie $d = 11,35$ Å und daraus $d^3 = 1457$ Å^3. Division dieses Volumens mit 64 Å^3 liefert 22. Für Diamylose findet man somit $(C_6H_{10}O_5)_{22}$, während chemisch als sicherer Wert $(C_6H_{10}O_5)_2$ gefunden ist.

Bei der Tetramylose wird $d = 9,02$ Å und $d^3 = 734$ Å^3. Die maximal zulässige Formel wird $(C_6H_{10}O_5)_{12}$, wogegen sicher $(C_6H_{10}O_5)_4$ zutreffend ist.

Für die Oktamylose ergibt sich analog $d = 15,96$ Å und $d^3 = 4065$ Å^3. Daraus wird die Maximalformel $(C_6H_{10}O_5)_{63}$, während chemisch ein achtfach Polymeres vermutet wird[1]).

Diese Fälle zeigen, daß mit der neuen Methode tatsächlich eine obere Grenze für die Molekülgröße bestimmt werden kann, die mit andern Tatsachen nicht in Widerspruch steht.

Sämtliche nun folgenden Aufnahmen sind mit Kupferstrahlung gemacht worden. Der Abstand von Stäbchenmitte bis zur Platte beträgt 24,4 mm. Die Kreise mit den Durchmessern 40,5; 46,4 und 58,0 mm sind zu eliminieren, weil sie von der Blende herrühren.

Zunächst wurden nun die Triamylose und die Hexamylose untersucht. Von diesen beiden Stoffen hat P. Karrer auf Grund rein chemischer Untersuchungen[2]) vermutet, daß sie identisch sein müssen und daß ihnen beiden die Formel $(C_6H_{10}O_5)_6$ zukommen müsse. Die Verbindungen haben auch dieselben Kristallformen, allerdings sind nur wenige Daten feststellbar[3]).

Die Identität der Röntgendiagramme beweist nun endgültig die Übereinstimmung. In den Diagrammen folgen die Linien außerordentlich dicht aufeinander; qualitative Intensitätsschätzungen und die genaue Übereinstimmung der beiden schönsten und stärksten Linien lassen keinen Zweifel an der Identität übrig.

Triamylose (Fig. 4)		Hexamylose (Fig. 5)	
st	6° 3′	st	6° 3′
st	9° 34′	st	9° 34′

dabei bedeutet st 6° 3′ die innerste Linie. Daraus berechnet sich $d = 7,27$ Å und $d^3 = 389,9$ Å^3. In diesem Volumen hat die Gruppe $C_6H_{10}O_5$ gerade 6 mal Platz; die maximal zulässige Formel wird also $(C_6H_{10}O_5)_6$, was mit der auf anderm Wege gefundenen Formeln gerade übereinstimmt.

Durch diese Beispiele ist die Anwendbarkeit der Methode genügend erwiesen, so daß nun ruhig Stoffe von ganz unbekanntem Molekulargewicht untersucht werden können.

Inulin, der bekannte pflanzliche Reservestoff, konnte bis anhin in seiner Molekülgröße nicht abgegrenzt werden.

Durch diese Untersuchung wird die Maximalformel $(C_6H_{10}O_5)_6$ zugelassen. Das Diagramm sieht folgendermaßen aus:

Inulin (Fig. 6)	
st	5° 59,5′
s	8° 30,5′
st	10° 51′
s	16° 34,5′

Der Unterschied von Hexamylose ist deutlich erkennbar.

Es wird $d = 7,38$ Å und $d^3 = 401$ Å^3. Division mit 64 Å^3 liefert 6, woraus sich die obige Formel ergibt.

Bei der Zellulose wurde der kristallinische Charakter erstmals von P. Scherrer[1]) nachgewiesen. R. O. Herzog und W. Jancke[2]) bestätigten das Resultat und dehnten es auf die verschiedenen Stärkesorten aus. Die Aufnahmen wurden nun wiederholt und folgendes Resultat gefunden:

Zellulose (Fig. 7)	
st	7° 21,5′
st	11° 13,5′
s	14° 53′
st	17° 11,5′

Der innersten Linie entspricht $d = 6,01$ Å, ferner wird $d^3 = 217$ Å^3. Die Gruppe $(C_6H_{10}O_5)$ hat in diesem Volumen dreimal Platz, weshalb

1) Die chemischen Daten finden sich bei P. Karrer, loc. cit.
2) P. Karrer, loc. cit., S. 77.
3) Johnsen u. Kalb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 55, 1433, 1922.

1) In Zsigmondy: Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 408, 1920.
2) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 53, 2162, 1920; Zeitschr. f. Physik, 3, 196, 1920.

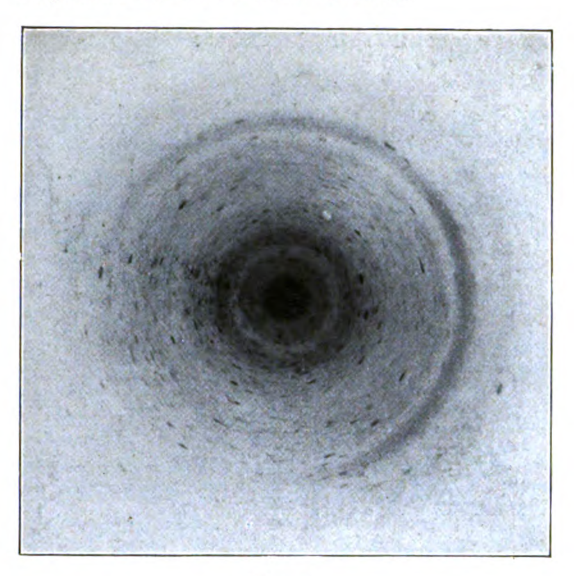


Fig. 5.

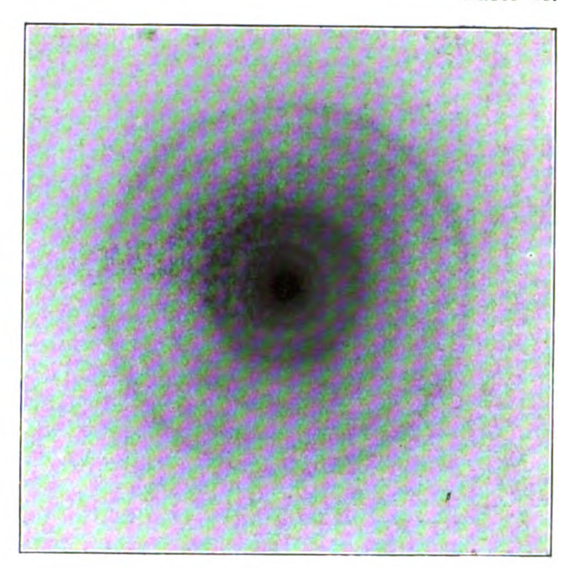


Fig. 6.

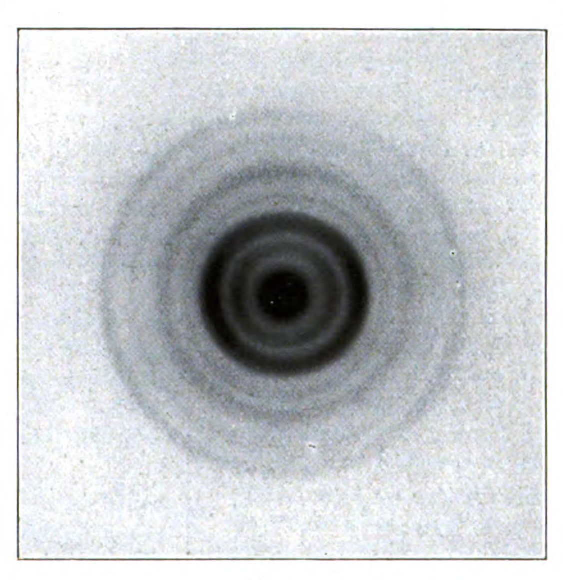


Fig. 7.

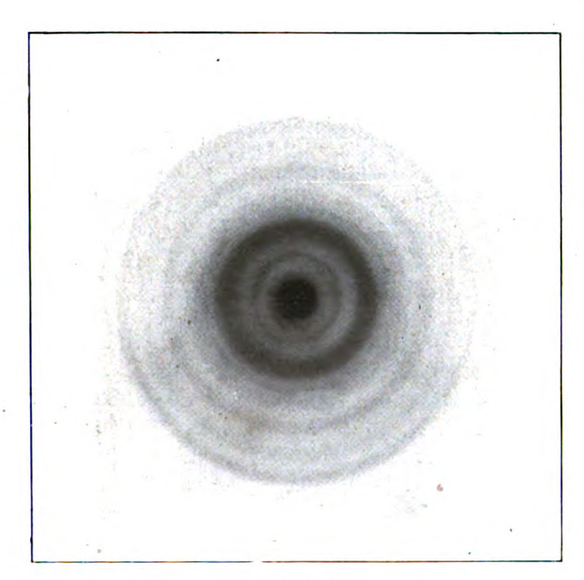


Fig. 8.

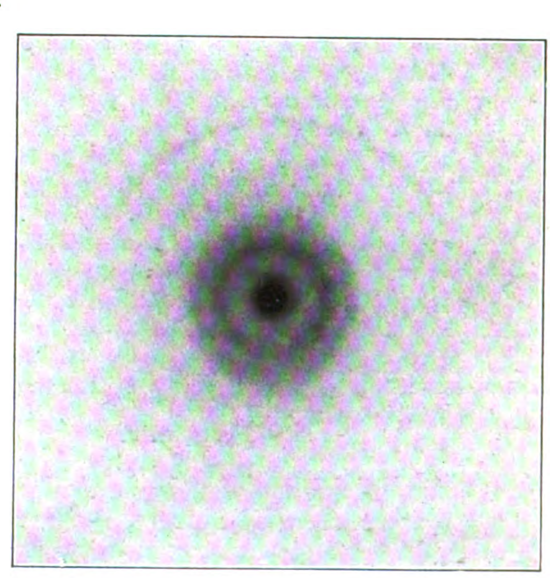


Fig. 9.

E. Ott, Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen zum Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichts derselben.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

sich als maximale Formel $(C_6H_{10}O_5)_3$ ergibt, in guter Übereinstimmung mit den modernen Ansichten über den Aufbau der Zellulose.

Für Lichenin (Reservezellulose) liefert das Diagramm folgende Daten:[1])

Lichenin (Fig. 8)

st	5° 45′
st	10° 6′
s	13° 42′
s	17° 19,5′

Es wird $d = 7,69$ Å und $d^3 = 454$ Å³, was siebenmal 64 Å³ entspricht. Die Formel kann also maximal $(C_6H_{10}O_5)_7$ sein.

Für Stärke wurde folgendes Bild gefunden:

Stärke (Fig. 9)

st	8° 18,5′
st	11° 35′

Daneben sind noch einige ganz schwache, weiter außen liegende Kreise vorhanden. Der maximale Identitätsabstand wird $d = 5,21$ Å und $d^3 = 151$ Å³, woraus als Formel $(C_6H_{10}O_5)_2$ resultiert. Dieses Ergebnis ist mit den neueren Anschauungen über den Aufbau dieses Stoffes in guter Übereinstimmung.

Wie die vorliegenden Ausführungen erläutern, ist es in vielen Fällen möglich, durch die angegebene Methode weitgehende Schlüsse über unbekannte Molekülgrößen zu ziehen. Die Anwendung des Verfahrens ist besonders in polymeren Reihen vorteilhaft.

Ich möchte noch an dieser Stelle Herrn Prof. P. Scherrer für die weitgehende Unterstützung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ, danken; ebenfalls Herrn Prof. P. Karrer für die gütige Überlassung der Präparate.

1) Ausführliche Angaben über die sehr nahen Verwandtschaftsbeziehungen zwischen Lichenin und Zellulose (unter Berücksichtigung der Hydrozellulose, Oxyzellulose und umgefällter Zellulose) finden sich in: E. Ott, Untersuchungen an Lichenin und Zellulose mit Hilfe der Röntgenspektren. Helv. Chim. Acta, Februar 1926.

Zürich, Physikal. Institut der Eidg. Techn. Hochschule, Januar 1926.

(Eingegangen 20. Januar 1926.)

Elektrische Wellen im Gebiete des äußeren Ultrarot.

Von Marie Lewitsky.

In letzter Zeit sind einige Arbeiten erschienen, in welchen die kürzesten elektrischen Wellen erhalten und gemessen wurden[1]). Ich beschäftige mich mit derselben Frage schon längere Zeit und es scheint mir zweckmäßig zu sein, die Resultate meiner letzten Versuche mitzuteilen.

1. Methode und Apparate.

Meine Methode war im Grunde dieselbe, welche ich in meiner früheren Arbeit beschrieben habe[2]). Als Quelle diente ein System sehr kleiner Oszillatoren, die in einer Ebene gelagert wurden. Ich hielt für das Richtigste, daß die Dimensionen und die Lage der Oszillatoren bei den Messungen unverändert sein sollen, nämlich wegen der Kleinheit der relativen Abstände im Vergleich mit denen, welche wir bei optischen Untersuchungen haben, so daß Verschiebungen bei Messungen hier schädlicher sind.

Die Oszillatoren stellten Stückchen eines Molybdändrahtes dar von der Dicke 0,2 mm. Es wurden zwei Systeme von Oszillatoren benutzt. Im ersten (System I) variierte die Länge der einzelnen Oszillatoren von 0,1 bis 0,4 mm. Später wurde von Herrn Mechaniker E. Feldmann eine spezielle Schere konstruiert, die den Draht in bestimmte Stücke zu schneiden erlaubte und es wurde ein zweites System (II) von Oszillatoren angefertigt, welche die gleiche Länge 0,1 mm hatten. Die Oszillatoren wurden auf eine Glasplatte in einer Kanadabalsamschicht eingeklebt, so daß sie in parallelen Reihen hintereinander lagen, mit möglichst geringen Abständen zwischen ihren Enden. Der Abstand zwischen den Reihen war ungefähr gleich 1 mm.

Um eine genügend starke Ausstrahlung zu erhalten, müßte man viele Oszillatorenreihen in elektrische Schwingungen setzen. Das kann man aber nicht mit einer einzelnen Spannungsquelle erreichen. Der Funken strebt immer auf dem Wege des kleinsten Widerstandes und der kleinsten Durchschlagsarbeit zu gehen. In meiner früheren Arbeit wurden alle Oszillatoren und alle Zwischenräume unter dem Mikroskope gemessen und gleich gemacht. Deshalb sprang der Funken, sobald genügende Spannung an die Enden der Reihen angelegt wurde, in mehreren Reihen gleichzeitig. Wenn aber nur eine Reihe einen kleineren Durchschlagswiderstand als die andere besitzt, so schlägt der Funken nur in diese Reihe. Es ist aber eine zu mühsame Arbeit, alle Zwischenräume und die Lage aller Oszillatoren gleich zu machen und das wurde jetzt nicht ausgeführt. Bei verschiedenem

1) E. F. Nichols u. J. D. Tear, Phys. Rev. **20**, 88, 1922; Astrophys. Journ. **61**, 17, 1925; Glagolewa-Arkodiewa, Zeitschr. f. Phys. **24**, 153, 1924; Nature **113**, 640, 1924.

2) M. Lewitsky, Physik. Zeitschr. **25**, 107, 1924.

Durchschlagswiderstande in den Reihen kann man aber den Funken gleichzeitig in mehreren Reihen nur dann erhalten, wenn man für jede Reihe eine selbständige Spannungsquelle besitzt.

Um viele gleiche Spannungsquellen zu haben, die viele Oszillatorenreihen gleichzeitig erregen könnten, konstruierte ich einen Transformator, dessen sekundäre Wickelung aus 25 Spulen bestand. Die Spulen füllten einen vollen Ring aus. Die Primärwicklung bildete eine Windung über jede Sekundärspule und die Übersetzungszahl für jede Sekundärspule war gleich 40. Die Primärspirale bildete einen Schwingungskreis mit einer Kapazität (10^4 cm) und einer etwa 1,2 cm langen Zinkfunkenstrecke zusammen, welcher von einem großen Induktorium erregt wurde. Ein Ende von jeder der 25 Spulen wurde geerdet, das andere führte zu je einem Ende der 25 Oszillatorenreihen, deren andere Enden geerdet wurden. Bei der Gleichheit der Spannungen in den Spulen gelang es auf diese Weise, mehrere Reihen gleichzeitig in Schwingungen zu setzen, ohne daß der Funken von einer Reihe zu der anderen übersprang. In den Fällen, wo man eine Reihe besonders stark erregen wollte, verwendete ich einen gewöhnlichen von mir konstruierten Teslatransformator, der einen 45 cm langen Funken gab.

Die Wellenlänge der von den Oszillatoren ausgesandten Strahlung maß ich mittels mehrerer Diffraktionsgitter. Von diesen wurden hauptsächlich folgende vier verwendet:

Plangitter 1, das aus Messingstreifen 1 mm breit, 1 mm dick und 5 cm lang bestand. Die Streifen wurden auf einen Rahmen gespannt im Abstande etwa 1 mm voneinander. Die Dimensionen des Gitters sind 5×5 cm². Die Gitterkonstante gleich 2,1 mm.

Plangitter 2, das aus einer 1 mm dicken Messingplatte ausgeschnitten wurde. Die Dimensionen des Gitters 5×5 cm², die Gitterkonstante 4,4 mm (Breite der Streifen gleich 1 mm).

Konkavgitter 3, welches aus Stanniolstreifen bestand, die auf einer in Paraffin ausgeschnittenen und gut polierten Zylinderfläche angeklebt wurden. Die Breite der Streifen und die Zwischenräume wurden unter dem Mikroskope kontrolliert. Die Gitterkonstante beträgt 3 mm. Der Radius des Gitters ist gleich 20 cm, die Höhe 5 cm, und die Breite 13,5 cm.

Konkavgitter 4, welches aus einem 1 mm starken Messingzylinder ausgeschnitten wurde. Der Radius des Zylinders ist 26 cm gleich, die Gitterkonstante 4,4 mm, die Höhe 5 cm, die Breite 14 cm.

Die Maxima bei der Diffraktion wurden mit einem Thermoelement untersucht. Wegen der Schwäche der Strahlung mußte man ein sehr empfindliches Thermoelement benutzen. Da aber die Absorption der Strahlung im Glase nicht bekannt ist und auch jede Richtungsverwischung sehr zu befürchten war, so wollte ich das Thermoelement nicht in ein evakuiertes Glasgefäß einschließen. Ich versuchte wieder das Thermopaar *Te/Bi*, das viel stärker ist als die gebräuchlichen, zu benutzen. Es wurden Fäden aus *Te* und *Bi* angefertigt durch Schmelzen und Ausziehen in Glasröhren. Das Glas wurde dann mit Flußsäure bearbeitet und mit Wasser und Filtrierpapier entfernt. Auf diese Weise gelang es mir aber nur Fäden von genügender Länge nicht dünner als 0,1 mm zu erhalten, die dünneren brachen bei der Reinigung. Die *Te*- und *Bi*-Fäden wurden ziemlich leicht in dem Funken eines kleinen Induktoriums zusammengelötet. Das Zusammenlöten von Kupfer- oder Konstantandrähten mit *Te* und *Bi* konnte ich nach dieser Methode nicht erreichen, und ich verwendete dafür endlich die Methode einer kleinen, auf einer Glasplatte geschmolzenen Kugel von Zinn oder Woodmetall[1]).

Die Fäden waren sehr brüchig, und deswegen wurden sie meistens auf einer Glasplatte an einigen Stellen angeklebt. In einigen Thermoelementen berührte die Lötstelle *Te/Bi* das Glas, in anderen befand sie sich in Luft zwischen zwei Glasplatten, auf welchen die Fäden lagen. Im ersten Falle bemerkte man einige Trägheit des Thermopaars, die Empfindlichkeit war dieselbe.

Die Empfindlichkeit der dünnsten Thermoelemente erwies sich nur 3—1,5 mal höher als die des *Fe/Cnst*-Thermoelementes, wahrscheinlich wegen des großen Widerstandes. Außer dem *Te/Bi*-Paar verwendete ich noch ein *Fe/Cnst*-Thermoelement (Drahtdicke 0,01 mm), dessen Lötstelle in Luft sich befand.

Das Thermoelement mußte man dabei vor Luftbewegungen mit Pappe abschirmen. Die Annäherung der Hand zur Schraube rief schon einige Ablenkung hervor.

Das Galvanometer war ein aufgehängtes Du-Bois-Rubenssches Panzergalvanometer. Seine Empfindlichkeit variierte bei den Versuchen von 9 bis $2 \cdot 10^{-10}$ A.

2. Messungen mit den Plangittern.

Bei den Messungen mit den Plangittern benutzte ich das Schema Fig. 1. Die Oszillatoren befanden sich auf einem Glasstreifen, wo sie eine Fläche von 1 cm² überdeckten (10 Reihen, jede 1 cm lang). Dieser Teil des Streifens stand im Fokus eines kleinen parabolischen

1) A. H. Pfund, Physik. Zeitschr. 13, 871, 1912.



Spiegels ($F = 25$ mm), wie man das in Fig. 1 bei V sieht. Es wurden gleichzeitig 10—6 Reihen erregt. Vor dem Gitter G stand eine

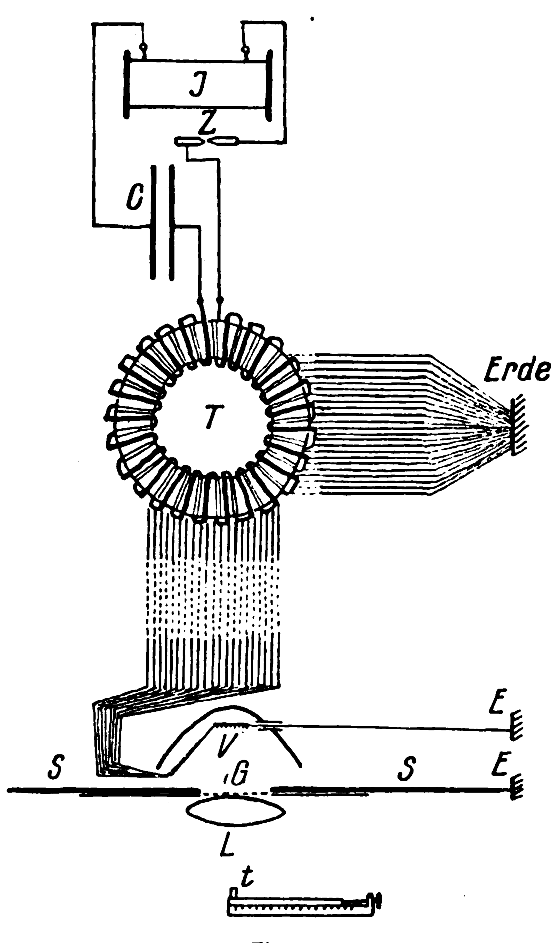


Fig. 1.

Steinsalzlinse L ($F = 17$ cm, Öffnungsdurchmesser 5 cm), längs deren Achse man das Thermoelement t bewegen konnte.

Bewegt man das Thermoelement längs der Achse der Linse L, so bemerkt man eine Stelle, wo die Wirkung am größten ist. Diese Stelle lag nahe dem optischen Fokus der Linse. Die Ausschläge erreichten hier bei dem Gitter 1 und Te/Bi-Paar (Lötstelle 0,1 mm dick, Fadenlänge etwa 2 cm) 15 Skalenteile, bei $Fe/Cnst$ 5=6 Skalenteile. Stellt man das Gitter so, daß die Streifen parallel den Reihen gehen, so sinkt der Ausschlag bis 3—1 Skalenteilen. Schirmt man die Öffnung des Schirmes SS mit Stanniol ab, so verschwindet jeder Ausschlag.

In der Lage der größten Wirkung bewegte ich das Thermoelement senkrecht zu der Linsenachse rechts oder links. Dazu diente ein spezielles Tischchen mit einer Mikrometerschraube, welche die horizontale Bewegung längs einer Skala mit Nonius gestattete. Die Ausschläge wurden für jedes $^1/_2$ mm bzw. 1 mm Verschiebung beobachtet. Die Bewegung führte man nicht weiter als 2 cm von der Achse, ohne die Linse zu drehen; bei weiterer Bewegung wurde die Linse gedreht, so daß sie senkrecht zur neuen Richtung stand.

Bei der Bewegung des Thermoelementes in der Brennebene bemerkte ich einige Maxima, die bei wiederholten Messungen fast genau auf denselben Stellen blieben. Fig. 2 zeigt drei Beobachtungen, welche an drei verschiedenen Tagen gemacht wurden. Die Enstehung dieser Maxima konnte man nicht anders erklären als durch die Diffraktion im Gitter. Denn nimmt man das Gitter weg, so erhält man bei ähnlicher Messung die Kurve (Fig. 3). Auf Grund der beschriebenen Vorversuche halte ich für erwiesen, daß die Maxima von der Diffraktion der Oszillatorenstrahlung herrühren.

Fig. 4 gibt die Resultate der Messungen mit dem Oszillatorensystem I, Gitter 1, Thermoelement Bi/Te (0,1 mm).

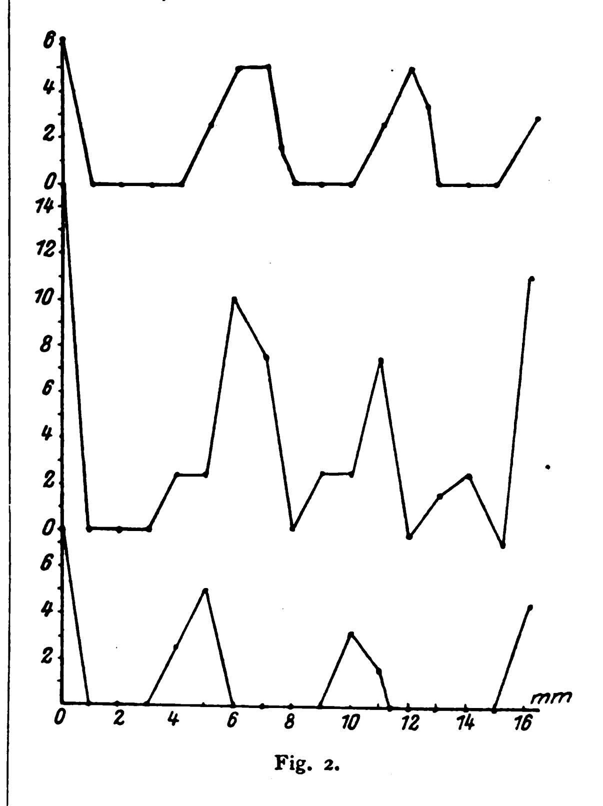


Fig. 2.

Fig. 5 stellt dasselbe dar für das Oszillatorensystem II. Man sieht auf den Kurven[1])

1) Wegen der Bedeutung der an den Maximalwerten stehenden eingeklammerten Ziffern (198). (181), (272), (308) vergleiche die folgenden Sätze.



(Fig. 4) zuerst Maxima an den Stellen, welche den Wellenlängen 0,072, 0,136, 0,198, 0,330, 0,379, 0,446 mm entsprechen würden.

In Fig. 5 hätte man die Wellenlängen: 0,058, 0,088, 0,099, 0,136 mm. Es ist aber bekanntlich von H. Rubens gefunden, daß die Absorption im Steinsalz von 20 μ anfangend bis zu

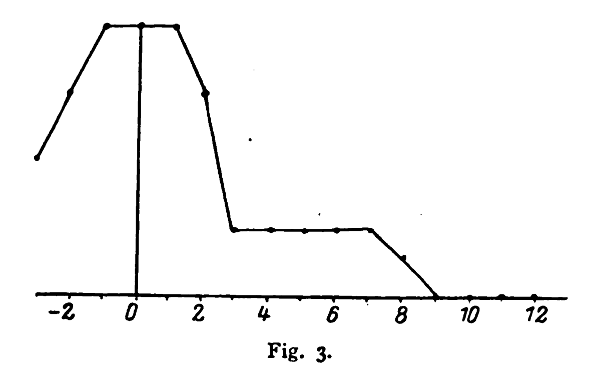


Fig. 3.

100 μ sich erstreckt und erst über 100 μ das Steinsalz wieder durchlässig wird. Deshalb wären das erste Maximum in Fig. 4 und die drei Maxima in Fig. 5 unverständlich, wenn man ihnen die oben angegebenen Wellenlängen zuordnen würde. Da sie sich aber immer wiederholten, so konnte man die Ursache nur in der Unregelmäßigkeit des Gitters sehen; die Messingstreifen genau auf den Rahmen zu

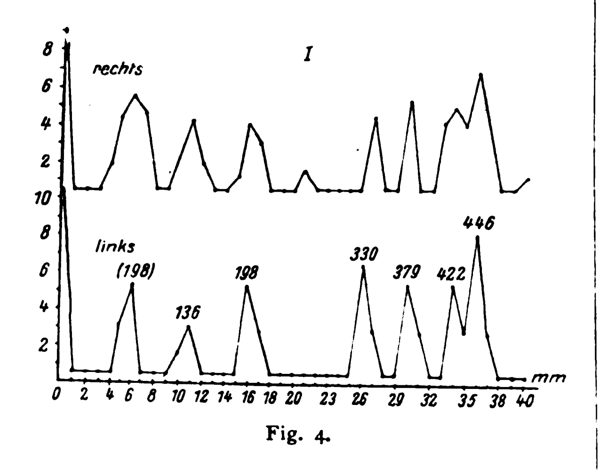


Fig. 4.

spannen erwies sich wirklich als eine sehr umständliche Aufgabe. Ich habe alle Zwischenräume des Gitters unter dem Mikroskop gemessen und fand, daß die Periodizität im Gitter bedeutende Fehler besaß, aber in einigem Abstande von einem Rande fast genau die Periode 6,32 mm sich wiederholte. Wenn man die genannten Maxima durch diese Periode erklärt, so berechnen sich die Wellenlängen 0,198, 0,181, 0,272, 0,308 mm, welche in Fig. 4 und 5 eingeklammert angegeben sind.

Um diese Resultate mit einem besseren Gitter zu kontrollieren wurde von Herrn Mechaniker E. Feldmann das Gitter 2 angefertigt,

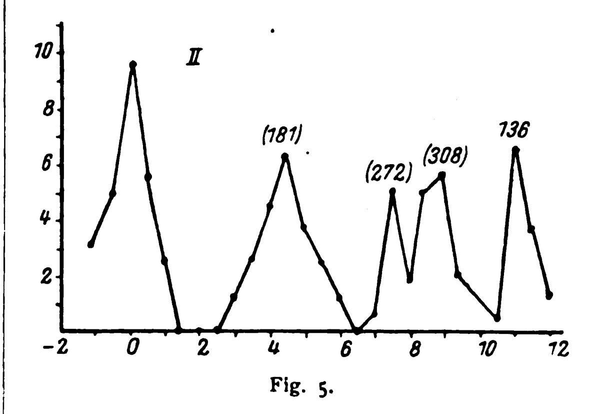


Fig. 5.

in welchem der größte Fehler nicht mehr als 1,5 Proz. der Periode 4,4 mm darstellte. Fig. 6 gibt die Resultate der Messungen mit diesem Gitter für das System I, Fig. 7 für das System II. Die

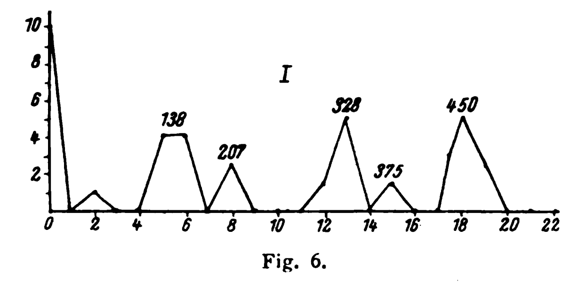


Fig. 6.

Wellenlängen sind bei jedem Maximum aufgetragen. Man sieht, daß die Wellenlängen 200, 181, 270, 310 μ hier wirklich auf ihren richtigen Stellen gemessen sind.

Die Meßmethode war für die Wellenlängen ziemlich empfindlich. Als ich anstatt des Mo-

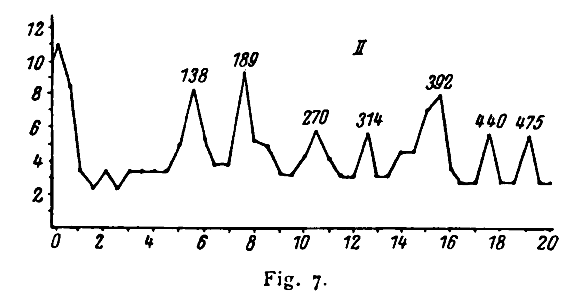


Fig. 7.

lybdän Wolframdraht nahm, wurden alle Maxima zu größeren Wellenlängen verschoben. Diese Erscheinung erklärte sich später dadurch, daß wegen der großen Festigkeit des Wolframdrahtes die Stückchen bei dem Abschneiden etwas gebogen wurden und dadurch größere Länge erhielten.

III. Messungen mit Konkavgittern.

Bei diesen Messungen benutzte man nur eine Reihe der Oszillatoren, die 3—5 cm lang war und erregte sie mit einem Teslatransformator. Die Reihe stand vertikal und den Gitterstreifen parallel.

Mit dem Gitter 3 untersuchte ich nur das System I. Die erregte Reihe und das Thermoelement (*Te/Bi*) wurden auf dem Fokalkreise des Gitters eingestellt in gleichen Winkelabständen (etwa 20°) mit der Gitternormale in der Mitte. Die Einstellung erreichte man mittels eines horizontalen Kreises (vom Durchmesser 20 cm), der den Zylindermantel gerade über dem Gitter berührte und mittels eines an diesem Kreise aufgehängten verschiebbaren Lotes, das zur eigentlichen Einstellung auf dem Fokalkreise

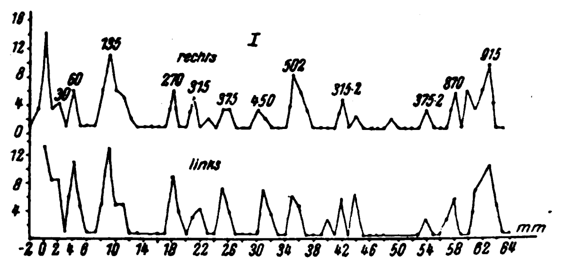


Fig. 8.

diente. Nachdem das Thermoelement einmal auf die Kreisperipherie eingestellt war, erfolgte seine Verschiebung zunächst in der Richtung der Tangente. Jedesmal nach einer Verschiebung um 1,5 cm wurde das Thermoelement aber wieder auf den Kreis zurückgeführt.

Ich beschreibe hier nicht die Einzelheiten der Versuche, welche vorgenommen wurden, um verschiedene störende Wirkungen zu beseitigen.

Die Kurven die sich aus vielen Messungsreihen ergaben, rechts und links von der Stelle der größten Wirkung, sind in Fig. 8 abgebildet. Die aus den Maxima berechneten Wellenlängen sind in Fig. 8 eingetragen.

Das Gitter 4 hatte eine spezielle Einrichtung zur Brennweitenbestimmung. Das Gitter wurde vertikal befestigt am Ende eines Ebonitbrettes, das 26 cm lang war. Am anderen Ende des Brettes befand sich ein Kreissegment mit einer Rinne, die längs eines Kreises von 13 cm lief. Ein Ebonitstab, der um die Mitte des Ebonitbrettes sich drehen konnte, trug auf seinem Ende einen kleinen eisernen Wagen, der sich auf einem Rade längs der Rinne mit sehr geringer Reibung bewegen konnte[1]). Auf dem Wagen befanden sich kleine Zapfen zur Aufnahme des Thermoelementträgers, die mittels einer Mikrometerschraube längs dem Radius der Rinne beweglich waren. Mit Hilfe dieser beiden Bewegungen suchte man die Stelle der größten Wirkung im Thermoelement bei Einstellung des Vibrators in eine beliebige Lage in der Rinne. Dann bewegte man den Wagen in der Rinne und machte nach jedem halben Millimeter Beobachtungen. Eine Teilung längs der Rinne

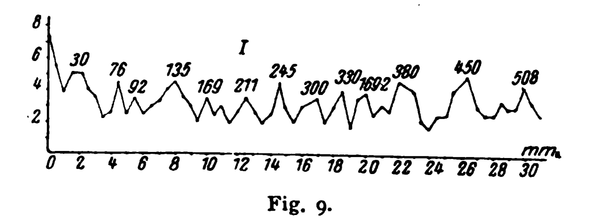


Fig. 9.

diente zur Bestimmung der Lage des Thermoelementes.

Bei dem Gitter 4 waren die Messungen mit dem Thermoelement *Fe/Cnst* gemacht. Die Empfindlichkeit des Galvanometers wurde bis $2 \cdot 10^{-10}$ A erhöht. Da bei dieser Empfindlichkeit das Galvanometer die Änderungen im äußeren Magnetfelde fühlte, so mußte man nachts zwischen 1 und 5 Uhr beobachten. Die Luftbewegungen wurden vom Apparat sorgfältig abgeschirmt.

Die Resultate der Beobachtungen für das System I sind in Fig. 9 gegeben, für das System II

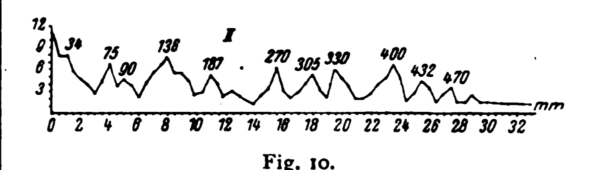


Fig. 10.

in Fig. 10. Man sieht hier die Wiederholung fast genau derselben Wellenlängen, die man mit den Plangittern erhielt.

4. Schlüsse.

Die folgende Tabelle stellt alle Messungen und Resultate zusammen:

Man sieht, daß im ersten System die Wellenlängen 30, 136, 330, 375, 450 und 508 immer erscheinen und ohne Zweifel zu den gleichen Oszillatoren gehören. Im zweiten System bleiben die Wellenlängen 136, 185, 270, 310 und 470 in allen Fällen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Funkenräume auch einige langwellige Wärmestrahlung aussenden und welche Wellenlängen wirklich zu den Oszillatoren gehören, ist hier nicht entschieden. Jedenfalls scheint mir

1) Diese Einrichtung sah die Einschließung des ganzen Apparates in einem evakuierten Raum vor, wo der Wagen von außen mit einem Magnet in Bewegung gesetzt werden sollte.

Gitter	Wellenlänge in μ													
System I von Oszillatoren der Länge 0,1 bis 0,4 mm, der Dicke 0,2 mm														
1. Plan	—	—	—	136	—	198	—	330	379	422	446			
2. Plan	—	—	—	137	—	207	—	328	375	—	450			
3. Konkav	30	60	—	135	—	—	315	—	375	—	450	502	870	915
4. Konkav	30	76	92	135	169	211	300	330	380	—	450	508		
System II von gleich langen Oszillatoren: Länge 0,1 mm, Dicke 0,2 mm														
1. Plan	—	—	—	136	181	272	308							
2. Plan	—	—	—	138	189	270	314	—	392	440	475			
4. Konkav	34	75	90	136	187	270	305	330	400	432	470			

die Anwesenheit von elektrischen Schwingungen der Wellenlängen 30—1000 μ hier nicht zu bezweifeln.

Die Messungen mit den Plangittern zeigen, daß der Brechungsindex des Steinsalzes im Gebiete 100—400 μ nur wenig variiert und seiner Größe nach nahe dem optischen Brechungsindex liegen muß.

Die Energie der elektrischen Schwingungen der beschriebenen Oszillatoren ist außerordentlich klein. Macht man eine Schätzung nach der Erwärmung des Thermoelements, so bekommt man für die ganze von dem System I (etwa 1000 Oszillatoren) während des Versuches durch das Gitter gehende Energie ungefähr $2{,}10^{-6}$ cal. Man müßte eine besonders intensive Quelle dieser kurzen Wellen auffinden, um ihre Strahlungsgesetze und Eigenschaften untersuchen zu können.

Dem Direktor des Physikalisch-Technischen Röntgeninstituts Herrn Akademiker A. Joffe spreche ich hier meinen besten Dank aus für die liebenswürdige Freistellung der Apparate und Mittel für diese Arbeit.

Leningrad-Sosnowka, Physik.-Technisches Röntgeninstitut, Dezember 1925.

(Eingegangen 23. Januar 1926.)

Berichtigung zu meiner Arbeit über die Intensität der Röntgenreflexe (diese Zeitschrift 26, 29—32, 1925).

Von P. P. Ewald.

Gelegentlich einer experimentellen Untersuchung über die Intensität der Röntgenreflexe, die demnächst von H. Mark, W. Ehrenberg und dem Verf. veröffentlicht wird, hat sich herausgestellt, daß in der oben genannten Arbeit leider ein Flüchtigkeitsfehler stehen geblieben ist, auf den mich später auch Herr I. Waller freundlichst aufmerksam gemacht hat.

Die dort abgeleitete Formel, wonach einem unpolarisierten einfallenden Röntgenstrahl bei der symmetrischen Reflexion unter dem Einfallswinkel ϑ (gegen die Oberfläche) insgesamt ein Energiebetrag proportional zu

$$|S| \operatorname{cotg} \vartheta \quad (S = \text{Strukturamplitude})$$

entzogen wird, gilt nur für $\vartheta < 45^0$; für $\vartheta > 45^0$ (also Ablenkungen $> 90^0$) sollte diese Formel fortgesetzt werden durch $|S| \operatorname{tg} \vartheta$. Irrtümlicherweise waren in der ersten Arbeit die Beiträge der beiden Polarisationsrichtungen, die im Verhältnis $1 : \cos 2\vartheta$ stehen, addiert worden, ohne vorher von $\cos 2\vartheta$ den absoluten Betrag zu nehmen.

Die theoretische Intensitätskurve für einen idealen Kristall erhält hierdurch für Abbeugungswinkel $> 90^0$ einen Wiederanstieg nach oben. Daß sie für Abbeugung um 180^0 scheinbar unendlich wird, liegt am Versagen der zur Ableitung benutzten Näherungen an der Dispersionsfläche. Ein starker Anstieg ergibt sich aber auch unter Berücksichtigung der nächsten Näherung.

Bemerkt sei noch, daß die in Fig. 2 der genannten Arbeit zur Bestätigung der Formel herangezogenen Intensitäten an Diamant (nach Sir W. H. Bragg) bis auf die zwei schwächsten und unsichersten mit $\vartheta < 45^0$ gewonnen sind, so daß sie nach wie vor als Bestätigung der Formel für $\vartheta < 45^0$ gelten können.

(Eingegangen 18. Februar 1926.)

Berichtigung zu meinem Referat über die photographische Spektralphotometrie.

Von H. B. Dorgelo.

Ich wurde darauf hingewiesen, daß mein Referat über die photographische Spektralphotometrie in dieser Zeitschrift nicht genügend betonte, daß die Untersuchungen im Utrechter Laboratorium das Problem der Intensitätsmessung



und der Intensitätstheorie in eine ganz neue Phase gebracht haben. Ich beeile mich deshalb zu erklären, daß auch nach meiner Meinung die in Utrecht unter der energischen Leitung von Ornstein in Zusammenarbeit mit seinen Mitarbeitern Moll, Burger, van Cittert, Frl. Bleeker, mir und anderen ausgeführten Untersuchungen von grundlegender Bedeutung für dieses Gebiet der Physik sind.

Gleichzeitig möchte ich auch hier auf eine kurze Notiz der Herren Goos und Koch[1]) zu meiner Arbeit hinweisen, welche die verbesserte Einstellgeschwindigkeit ihres Photometers betont. Ich habe dies vor kurzem an einem neuen Apparat konstatieren können und korrigiere deshalb gern die betreffende Stelle in meinem Referat.

1) Physik. Zeitschr. **27**, 41, 1926.

(Eingegangen 29. Januar 1926.)

BESPRECHUNGEN.

Joseph Würschmidt, Theorien des Magnetismus. Bericht des Komitees über Theorien des Magnetismus des National Research Council in Washington von S. J. Barnett, L. R. Ingersoll, J. Kunz, S. L. Quimby, E. M. Terry, S. R. Williams, A. P. Wills. Deutsch von J. Würschmidt, Sammlung „Wissenschaft" Bd. 74. Friedrich Vieweg & Sohn, A.-G, Braunschweig. 1925. X, 309 Seiten mit 67 Abbildungen. Preis geh. M. 16.—, geb. M. 18.—.

Ein Unterausschuß des National Research Council in Washington hat es unternommen, einen umfassenden Überblick über die historische Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der magnetischen Theorien zu geben. Die Reihe der zusammenfassenden Darstellungen des Magnetismus kann sich mit der der Elektrizität weder nach Zahl noch nach Abgeschlossenheit messen. Selbst in den heute vorherrschenden Theorien des Magnetismus ist nicht annähernd die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu finden, die die Elektrizitätslehre nach Faraday und Maxwell gewinnen konnte, und so muß man jeden neuen Überblick, der dazu beitragen kann, den zeitgenössischen Forschern diejenigen Stellen aufzuweisen, in denen die Theorie verbesserungsbedürftig ist oder wo Experimente zur Prüfung oder Verbesserung vorhandener Theorien fehlen, dankbar begrüßen.

Der erste, mehr historische Aufsatz ist aus der Feder von S. L. Quimby und behandelt in leicht verständlicher Form auf 17 Seiten die Theorien von Gilbert, Poisson, Ampère, Faraday, Weber, Maxwell und Ewing, die zeitlich alle vor der Entdeckung des Elektrons liegen.

Der zweite Abschnitt, der ein gutes Drittel des gesamten Buches ausmacht, bespricht die Fortschritte der Theorien des Dia- und des Paramagnetismus von 1900 bis 1920 und ist im wesentlichen durch zwei Fortschritte gekennzeichnet, erstens durch die Einführung des Elektrons und damit des nach klassischen Methoden aufgefaßten Magnetons und zweitens durch die Verwendung der Quantentheorie. Der Abschnitt ist von A. P. Wills in Vektorendarstellung geschrieben und erfordert in Einzelheiten das Zurückgreifen auf Originalarbeiten. Er ist neben dem ergänzenden nächsten Kapitel über den Ferromagnetismus der bei weitem wertvollste Beitrag der Kommission und wird jedem Fachmann ein Gefühl mitreißender Begeisterung wecken. Der erste Abschnitt umfaßt die klassischen Theorien von Langevin und Voigt, sowie die von Honda, Gans, Honda u. Okubo, Oxley und Frivold. Den experimentellen Stützen des hierbei erwähnten Metamagnetismus gegenüber hätte der Referent eine etwas schärfere Kritik für angebracht gehalten. Der zweite Abschnitt bringt die Theorien zur Darstellung, die die Plancksche Quantentheorie in erster oder zweiter Fassung benutzen, und umfaßt mithin die Theorien des Paramagnetismus von Oosterhuis, Keesom, Gans, v. Weyssenhoff, Reiche, Rotszajn u. a, sowie die Theorie des Diamagnetismus von Schroedinger u. a.

Der nächste Schritt in der logischen Reihenfolge der Behandlung des Stoffes bringt die Theorien des Ferromagnetismus, die seit Weiss alle den einen Gedanken der molekularen — inneren — Felder gemeinsam haben. Nach einem kurzen Überblick über die Theorien von Ewing und Langevin wird die Weisssche Theorie entwickelt, die bekanntlich ein Analogon zur Übertragung der van der Waalsschen Theorie der Gase auf Flüssigkeiten ist, in dem der gleiche Gedanke auf die Langevinsche Theorie des Paramagnetismus angewandt, zur ersten brauchbaren Theorie des Ferromagnetismus führt. Als sehr wertvoll empfindet man in diesem Abschnitt, den E. M. Terry geschrieben hat, die vielfachen Vergleiche zwischen Theorie und Experiment, die eine gesunde kritische Einstellung zur Theorie erwecken. In ähnlicher Weise werden weiter die Theorien des Ferromagnetismus von Frivold, Gans und Honda und Okubo behandelt. Die Schwierigkeiten, die sich der experimentellen Größenbestimmung des theoretisch notwendigen molekularen Feldes entgegenstellen, werden sehr schön durch die Besprechung der Arbeiten von Onnes und Perrier, Onnes und Oosterhuis, Weiss und Foex, Oxley, Lorentz, Maurain, Kaufmann und Meyer, Schild u. a. hervorgehoben, und damit wird auf ein dankbares Feld für die zukünftige Forschung hingewiesen.

Das nächste Kapitel aus der Feder von J. Kunz über die „Theorien der magnetischen Kristalle und das Magneton" macht einen etwas kompilatorischen Eindruck; es mangelt ihm die gleiche innere Durcharbeitung, die die voraufgehenden Beiträge so sehr auszeichnet. Es mag dies aber zum Teil an der Schwierigkeit der Materie liegen, die in ihren experimentellen Ergebnissen noch vielfach widerspruchsvoll ist. Merkwürdigerweise wird in diesem Abschnitt zum erstenmal die Theorie des Bohrschen Magnetons besprochen, die der Leser gerne schon in früheren Kapiteln herangezogen gesehen hätte. Außer dieser werden die einschlägigen Arbeiten von Weiss, Kunz und Parson erwähnt, und von Kristallen die Ergebnisse an Pyrrhotin, Magnetit, Hämatit und reinem Eisen. (Als

störend hat der Referent empfunden, daß in dem ganzen Buch statt des im deutschen, englischen und französischen üblichen „Pyrrhotin" durchweg „Pyrrhotit" gesagt wird.) Man vermißt — an dieser Stelle vielleicht am meisten — die wichtigen Arbeiten von Gerlach und Stern über die Magnetonbestimmungen an Atomen und anderes mehr.

Mehr anhangsweise wird schließlich die Theorie der Magnetostriktion besprochen, deren Bedeutung für die Theorie des Magnetismus und die Praxis vielleicht bis heute nicht genug gewürdigt wird. Desto begrüßenswerter ist es, daß das Komitee zwei Aufsätze hierüber von S. R. Williams und S. L. Quimby in den Bericht aufgenommen hat. Den Schluß bildet ein Überblick von S. J. Barnett über die Arbeiten über das Impulsmoment des Elementarmagnets, der sich unter anderm mit dem Einstein-deHaas-Effekt beschäftigt, dessen Theorie noch immer nicht mit den Experimenten in Einklang ist, wenn man nicht den Landéschen aus der Quantentheorie abgeleiteten Koeffizienten als befriedigende Erklärung gelten lassen will, und ein kurzes Referat von L. R. Ingersoll über alle magneto-optischen Erscheinungen (Faraday-, Zeeman- und Kerreffekt), das jedoch zu kurz ist (13 Seiten), um dem mit der Materie nicht Vertrauten einen Einblick vermitteln zu können.

Es ist ein weiter Weg wissenschaftlicher Forschung, der in dem nur wenig mehr als 300 Seiten starken Bändchen von berufensten Fachleuten nachgezeichnet worden ist und wir sind dem Herausgeber E. Wiedemann, wie dem Übersetzer J. Würschmidt und seiner Frau L. Würschmidt zu Dank verpflichtet, daß sie keine Mühe und Arbeit gescheut haben, uns den Bericht des National Research Council in unserer Muttersprache bequem zugänglich zu machen. Die Ausstattung des Buches, das jeder auf dem Gebiet des Magnetismus Arbeitende freudig begrüßen und auch dem Fernerstehenden ein willkommener Wegweiser sein wird, ist dem Verlag entsprechend gut.

O. v. Auwers.

J. Würschmidt, Theorie des Entmagnetisierungsfaktors und der Scherung von Magnetisierungskurven. Sammlung Vieweg, Bd. 78; VI, 118 Seiten mit 31 Abb. im Text. Braunschweig, Fried. Vieweg & Sohn, A.-G. 1925. Preis M. 6.—.

Ein immer wiederkehrendes Bedürfnis sowohl des Eisenwerkers, der Magnetstahl oder Dynamoblech auf den Markt bringt, wie auch des Elektrotechnikers, der das eine oder das andere verarbeitet, ist die genaue Kenntnis der Entmagnetisierung, die ein Material für bestimmte Formen aufweist. Denn will man zur Bestimmung der wahren Magnetisierungskurve des Materials nicht mühsam zu bewickelnde geschlossene Ringe oder ebenso langwierig abzudrehende Ellipsoide herstellen, kommt man um den ausschlaggebenden Einfluß der Entmagnetisierung, der von der Form und Feldstärke abhängt, nicht herum. Sowohl bei ballistischen Jochmessungen wie bei magnetometrischen an Kreiszylindern ist die genaue Kenntnis des sogenannten Magnetisierungsfaktors unerläßlich. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß J. Würschmidt die Theorie der Scherung und des Entmagnetisierungsfaktors in einer kleinen Monographie ausführlich dargestellt hat. Obwohl das Büchlein größtenteils auf dem experimentellen Material des Verfassers ausgebaut ist, werden doch die einschlägigen Messungen von Mann, Benedicks, Shuddemagen, sowie von Lamb, Holborn und Gumlich kritisch besprochen und die Unterschiede ballistischer und magnetometrischer Scherungsfunktionen betont. Das reiche Zahlenmaterial bezieht sich auf Ringe, Ellipsoide und Kreiszylinder und kann durch die mathematisch ausführliche Darstellungsweise, unterstützt von einer Integraltafel im Anhang, leicht nachgeprüft werden. Das Büchlein wird dem Spezialisten bei der Dürftigkeit der bisherigen Literatur über Entmagnetisierungsfaktoren sehr willkommen sein und füllt eine oft empfundene und betonte Lücke aus.

v. Auwers.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. 11. Auflage. Gr.-8⁰. Des dritten Bandes zweite Hälfte: Karl F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme (unter Mitwirkung von H. C. Grimm, Würzburg). X u. 436 S. m. 52 Figuren. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1925. Geheftet M. 21.—.

Im Rahmen der von A. Eucken, O. Lummer † und E. Waetzmann veranstalteten Neuherausgabe des altberühmten Lehrbuches erscheint — als erster, wenn wir nicht irren — der 28 Bogen starke Kinetikband von Herzfeld. Tatsächlich handelt es sich hier nicht sowohl um eine Bearbeitung der betreffenden Teile der alten Auflage als vielmehr um eine vollkommene Neuschöpfung. Vivant sequentes, wenn wir in diesem Band eine Qualitätsprobe der neu hineingesteckten Arbeit und ein Muster der in der Neuauflage angestrebten Behandlungsweise des Stoffes erblicken dürfen. In außerordentlich glücklicher Weise durchdringen sich auf diesen inhaltsreichen Seiten Theorie und Experiment. Der Leser verliert nie aus dem Auge, welche wirklich beobachteten Erscheinungen den Anstoß zu einer theoretischen Entwicklung gegeben haben. Übersichtliche Tabellen bringen instruktives Belegmaterial in sorgfältiger Auswahl. Neben den theoretischen sind auch die wichtigen experimentellen Untersuchungen mit großer Vollständigkeit zitiert und referiert.

Die Darstellungsweise erhebt sich bewußt über den sehr elementaren Standpunkt der alten Auflage, von dem aus eine erschöpfende Wiedergabe der Theorien schlechterdings unmöglich war. Aber die Erhebung erfolgt allmählich, schrittweise. Breit, deutlich, nicht Sätze sparend und keine begriffliche Schwierigkeit verschleiernd werden in den ersten Kapiteln die elementaren Betrachtungen der Gastheorie und der einfachsten allgemeineren Form von Molekularstatistik auseinandergesetzt. Alle Begriffe werden zu voller Anschaulichkeit herausgearbeitet und so weit wie möglich experimentell belegt, z. B. bei der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung durch die Intensitätsverteilung in den ultraroten *CO*-Banden und durch die Sternschen Versuche mit Silberatomstrahlen (auch die Vorlesungsversuche mit dem zweidimensionalen Gasmodell von Minnaert werden besprochen). Der theoretische Standpunkt wird sukzessive durch Übergang zu allgemeineren Methoden vertieft, jedes Erscheinungsgebiet wird grundsätzlich an der Stelle referiert, wo es dem theoretischen Verständnis eben zugänglich geworden ist. Dieses Vorgehen — im Gegensatz zu der in Handbüchern meist unvermeidlichen Abtrennung der theoretischen von den experimentellen Kapiteln — erhält den Lehrbuchcharakter des Werkes, trotz oder neben der weitgehend erreichten Vollständigkeit. Das Buch ist, wie der alte Müller-Pouillet, lesbar geblieben, kein bloßes Nachschlagewerk, sondern als methodisch sorgfältig durchdachtes Kompendium vorzüglich geeignet für den Studierenden der Physik und,

wenn er nicht gar zu mathematikfeindlich ist, auch der Chemie.

Von vielen Schönheiten, die das Herz des Lehrers von diesem Standpunkt aus besonders erfreuen, können nur einzelne beispielsweise erwähnt werden. Da ist etwa auf S. 20 die schöne und instruktive Herleitung des Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes aus dem Temperaturgleichgewicht einer Gasatmosphäre nach Boltzmann. (Wäre diese Überlegung nicht so ganz in Vergessenheit geraten, so könnte nicht von Zeit zu Zeit immer wieder das Loschmidtsche Gespenst von der Unverträglichkeit dieser beiden Dinge auftauchen.) Einige Seiten vorher erfreut eine kinetische Betrachtung über die Arbeitsleistung eines Gases bei der Ausdehnung. — Ganz besonders hervorzuheben scheint mir folgender methodische Gesichtspunkt. Obwohl natürlich in den späteren Teilen des Werkes die Quantentheorie voll zu ihrem Recht kommt, wird doch Wert darauf gelegt, so weit wie irgend möglich ohne dieselbe vorzudringen. Beim Lernenden, dem die Quantenvorstellung von Haus aus immer bizarr erscheinen muß, läßt sich ein Verständnis für ihre Notwendigkeit ohne strikte Einhaltung dieses Grundsatzes bestimmt nicht erzielen. Besonders wertvoll sind in dieser Hinsicht die Überlegungen auf S. 193 u. 223, wo die größenordnungsmäßige Abschätzung der Dissoziationskonstante und der Dampfdruckkonstante auf klassischer Grundlage gegeben wird. (Man stößt heute öfters auf die Ansicht, auch die klassische Kinetik könne über diese Konstanten gar nichts aussagen, während dies nur von der rein phänomenologischen Thermodynamik gilt.)

Ausführliche Namen- und Sachregister ergänzen das Werk. Druck und Ausstattung sind durchaus vorzüglich und zweckentsprechend, nur würden wir es wegen der ausgedehnten Verbreitung, die gerade bei diesem Einzelband wahrscheinlich ist, begrüßen, wenn gebundene Exemplare in den Handel kämen. Wir wünschen ihm diese ausgedehnte Verbreitung von ganzem Herzen, denn er füllt wirklich eine empfindliche Lücke unserer Literatur aus und wird sich, glauben wir, in den Handbibliotheken der Physiklehrer bald seinen ständigen Platz neben der Planckschen Thermodynamik und der Boltzmannschen Gastheorie erobert haben. E. Schrödinger.

M. Planck, Vom Relativen zum Absoluten. Gr.-8°. 24 S. Leipzig, S. Hirzel. 1925. M. 1.25.

In einer Gastvorlesung, die er im Dezember 1924 in der Universität München gehalten, entwickelt der große Physiker den Gedanken, daß der Fortschritt der Physik in der Richtung vom Relativen zum Absoluten vor sich gehe. Das „Absolute" bedeutet ihm das von weniger Variabeln Abhängige, das Unabhängigere, im Vergleich zum Abhängigeren, dem „Relativen". In diesem Sinne ist der Schritt vom Äquivalentgewicht zum Molekulargewicht ein Schritt vom Relativen zum Absoluten. Das Äquivalentgewicht von O gegen H ist 8 relativ zur Verbindung H_2O und 16 relativ zur Verbindung H_2O_2. Das Molekulargewicht von O gegen H ist jedoch absolut 16, d. h. unabhängig von der speziellen Verbindung, die O und H eingehen. Analog bedeutet die Fixierung der Integrationskonstante in dem Ausdruck der Energie einen Schritt vom Relativen zum Absoluten, insofern wir früher nur von der Energie eines Zustandes relativ zur Energie eines anderen Zustandes sprechen konnten, jetzt aber imstande sind, den absoluten Wert der Energie eines Zustandes, also ohne jede Bezugnahme auf einen anderen Zustand anzugeben. Das gleiche gilt von der Entropie. Die Behauptung ist nun, daß jeglicher Fortschritt in dem angegebenen Sinne vom Relativen zum Absoluten führt. Planck läßt einen Kontra-Redner auftreten, der gewichtige Gründe für die entgegengesetzte Behauptung vorbringt und „als Trumpf" die Relativitätstheorie ausspielt. Ich meine, daß beide, der Pro- und der Kontra-Redner, unrecht haben. Die Aufgabe der Naturwissenschaft ist doch, den Zusammenhang der Erscheinungen zu erforschen und durch geeignete Begriffe zu beschreiben. Je nachdem man eine neue „Abhängigkeit" oder eine neue „Unabhängigkeit" entdeckt, wird man in den Funktionen, die das Naturgeschehen abbilden, die Zahl der Variabeln vermehren oder vermindern, also — im Sinne Plancks — sich vom Absoluten entfernen oder sich ihm nähern.

In dem Bestreben, seine Behauptung gegen den Kontra-Redner zu verteidigen, weicht Planck unversehens von seiner Definition des „Absoluten" ab. Er erinnert daran, daß man „ebensowenig alles relativieren, wie man alles definieren oder beweisen kann; denn wie bei jeder Begriffsbildung von mindestens einem Begriff ausgegangen werden muß, der keiner besonderen Definition bedarf, so knüpft jedes Relative im letzten Grunde an etwas selbständiges Absolutes an". Und Planck entwirft das Zukunftsbild einer Physik, die auf den absoluten Maßeinheiten des Wasserstoffkerns, des elektrischen und des Wirkungs-Quantums aufgebaut ist. Allgemein gesprochen, handelt es sich darum, Naturkonstanten als Maßeinheiten zu benützen. In seiner „Theorie der Wärmestrahlung" (in § 164 der 2. Auflage) hat Planck diesen Gedanken eingehender behandelt. Die „natürlichen Maßeinheiten" sind — nach seiner Ansicht — dadurch ausgezeichnet, daß sie „unabhängig von speziellen Körpern und Substanzen, ihre Bedeutung für alle Zeiten und für alle, auch außerirdischen und außermenschlichen Kulturen notwendig behalten". — Viel geringer hat F. W. Bessel die Bedeutung der natürlichen Maßeinheiten eingeschätzt. In seinen 1848 erschienenen „Populären Vorlesungen" sagt er: „Von welchem nicht selbst als Maß anzuwendenden Gegenstande man aber auch das Naturmaß hernehmen möge, so muß es immer durch seine Messung erlangt werden. Da wir aber keine Größe durch Messung oder Beobachtung kennen lernen, sondern uns ihr dadurch nur nähern können, so erfüllt das durch Messung zu erlangende Naturmaß nie die erste der Forderungen, welche ein Maß erfüllen soll, nämlich die, an sich selbst jede Unbestimmtheit auszuschließen" (l. c. S. 288). Die Bemerkung Bessels trifft auch die Planckschen Naturmaße, da wir wohl niemals Wasserstoffkerne auf die Wage legen, sondern uns bestenfalls eines in Wasserstoffkernen geeichten Gewichts bedienen werden. — Daß jedes Relative schließlich an etwas Absolutes anknüpft, ist richtig, nur dürfen wir nicht vergessen, daß dieses Absolute kein Faktum, sondern eine Definition ist. So basiert z. B. jede physikalische Messung auf einem „selbständigen Absoluten", nämlich einem Normal-Etalon, das nicht faktisch, sondern definitionsgemäß unveränderlich ist. Das Absolute in diesem Sinn ist nicht das Ziel, sondern der Ausgangspunkt und die Vorbedingung jeder Messung. Und wenn z. B. ein Maßsystem durch ein anderes, etwa das *C-G-S*-System durch die Planckschen Naturmaße ersetzt wird, so bedeutet das nicht einen Schritt vom Relativen zum Absoluten, sondern einen Schritt von einem Absoluten zu einem anderen Absoluten.

Am Schluß seiner Rede benützt Planck das Wort „absolut" in einer dritten, nämlich seiner gewöhnlichen Bedeutung: im Sinn der absolut gültigen Wahrheit. Er wirft die Frage auf: „Wer bürgt uns dafür,

daß ein Begriff, welchem wir heute einen absoluten Charakter zuschreiben, vielleicht schon morgen sich in einem gewissen neuen Sinn als relativ erweisen wird?" Und antwortet: „Nach allem, was wir erlebt haben, kann eine derartige Bürgschaft niemand in der Welt übernehmen. Ja wir dürfen wohl sogar mit Sicherheit behaupten, daß das Absolute schlechthin uns niemals faßbar sein wird." —

Man meint, Montaigne oder Mach zu hören. Leider fügt Planck den Nachsatz an, daß nichts uns hindere, diesem Absoluten „in unbeschränktem Grade näher zu kommen". — Von der Mathematik her sind wir gewohnt, solche Behauptungen von Grenzen, denen man beliebig nahe kommen kann, bewiesen zu sehen. Hier wird die Behauptung ohne Beweis, ja ohne den Schatten eines Beweises, hingestellt.

Heinrich Löwy.

Tagesereignisse.

Preisausschreiben des Vereins Deutscher Ingenieure.

Der wissenschaftliche Beirat des Vereins Deutscher Ingenieure hat Anfang 1925 ein Preisausschreiben in Höhe von 5000 Mark zur kritischen Sichtung der Literatur über Verfahren zur Messung mechanischer Schwingungen erlassen. Der Termin für die Einreichung der Bewerbungen war der 1. Mai 1926. Dieser Termin ist mit Rücksicht auf die gegenwärtige starke Inanspruchnahme der Kreise, die für die Bewerbung in Frage kommen, auf den 1. Oktober 1926 verschoben.

Das Preisausschreiben hat folgenden Wortlaut:

„Messung mechanischer Schwingungen"
Preisausschreiben des Vereins Deutscher Ingenieure für eine kritische Untersuchung der bekannt gewordenen Verfahren.

Die Meßverfahren für mechanische Schwingungen haben schon außerordentlich vielseitige Bearbeitung erfahren. Vor Inangriffnahme weiterer Versuchstätigkeit auf diesem Gebiete ist es dringend notwendig, die vorhandenen Forschungsarbeiten einer eingehenden kritischen Sichtung zu unterziehen. Der Verein Deutscher Ingenieure setzt zur Erlangung einer solchen kritischen Übersicht nachstehende Preise aus.

Das Gebiet der Meßverfahren mechanischer Schwingungen ist an Hand der Originalarbeiten einer kritischen Bearbeitung zu unterziehen in bezug auf die praktische Brauchbarkeit der einzelnen Verfahren für Messungen einerseits im Laboratorium, andererseits im Betriebe mit Maschinen und Fahrzeugen oder auf der Baustelle. Im besonderen ist darzulegen, welche Verfahren für die in der Technik vorkommenden Fälle mechanischer Schwingungen wichtig sind, ohne daß bisher geeignete Instrumente dafür entwickelt sind. Als Quellensammlungen kommen hauptsächlich in Betracht:

1. Handbuch der Physik von Winkelmann,
2. Handbuch über Seismometrie von B. Galitzin,
3. Handbuch der physiologischen Technik von Tigerstädt, Bd. I, 4, 1,
4. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von Abderhalden, Abt. V, T. I, Lfg. 23.

Den Darlegungen ist ein möglichst umfassendes systematisches Verzeichnis der vorhandenen Literatur anzufügen. Die Arbeit ist mit einem Kennwort zu versehen und in geschlossenem Umschlag mit der Aufschrift „Preisausschreiben über Schwingungsmeßverfahren" bis zum 1. Mai 1926 an die Geschäftsstelle des Vereins Deutscher Ingenieure, Berlin NW 7, Sommerstr. 4a, einzureichen. Name, Wohnort und Stand des Bearbeiters sind in einem zweiten, mit dem gleichen Kennwort versehenen Umschlag beizufügen. Als Bearbeiter kommen nur Reichsdeutsche oder Deutschösterreicher in Betracht. An Preisen sind ausgesetzt

ein erster Preis von 3000 Mark,
zwei weitere Preise von je 1000 Mark.

Das Verlagsrecht der preisgekrönten Arbeiten geht mit der Zuerkennung des Preises an den V. D. I. über unter Vereinbarung des für derartige Arbeiten üblichen Honorars.

Die Geschäftsstelle des V. D. I. gibt auf Anfrage nähere Auskunft.

Berichtigung.

In dem Artikel H. Barkhausen „Warum kehren sich die für den Lichtbogen gültigen Stabilitätsbedingungen bei Elektronenröhren um" in Nr. 2 dieses Jahrganges sind versehentlich in der Figur 1 die beiden Klischees miteinander verwechselt worden. Das links stehende gehört natürlich zur rechtsstehenden Unterschrift und umgekehrt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Paul Günther für physikalische Chemie, an der Universität Kiel Dr. Robert Schmidt für Geometrie (bisher in Königsberg).

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Marburg Dr. Rudolf Weyrich in Marburg zum ord. Professor der Mathematik an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Gebhard Wiedmann zum a. o. Professor der Röntgenographie daselbst, Oberschulrat Paul Zühlke zum Honorarprofessor der mathematischen Didaktik an der Universität Marburg, die Privatdozenten für Mathematik an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Samson Breuer und Dr. Julius Wellstein zu a. o. Professoren, der Privatdozent an der Universität Göttingen Dr. Hellmuth Kneser zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Greifswald, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Rostock Dr. Ernst Pohlhausen in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Danzig, der a. o. Professor an der Universität Göttingen Dr. Bernhard Gudden zum ord. Professor für Experimentalphysik an der Universität Erlangen.

Berufen: Der ord. Professor an der Universität Tübingen Dr. Walter Gerlach zum ord. Professor der Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Berlin (als Nachfolger von Geh. Rat Kurlbaum).

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor der Physik an der Universität München Geh. Regierungsrat Dr. Leo Grätz.

Gesuche.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 7. Ausgegeben am 1. April 1926. 27. Jahrgang.

No. 707. Printed in Germany.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Besprechungen:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 7. 1. April 1926. 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 9 am 10. April 1926.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die intermittierende Glimmentladung in Neon.

Von F. M. Penning.

§ 1. Untersuchungen über die Glimmentladung bei Neon haben gezeigt, daß mindestens vier prinzipiell voneinander verschiedene geschichtete Entladungsformen möglich sind.

I. In den Entladungen mit Stromstärken von einigen Milliampere, wie sie in den bekannten technischen Neonlichtröhren bestehen, zeigen sich die laufenden positiven Schichten[1]).

II. Bei geringeren Stromstärken und geringeren Drucken gelingt es, nahe an der Kathode stehende positive Schichten hervorzurufen[2]).

III. Bei sehr kleinen Strömen (10^{-5} oder 10^{-6} A.) und geeignetem Druck bilden sich die von Holst und Oosterhuis[3]) studierten „negativen Schichten" aus[4]). Bei dieser Entladung ist das elektrische Feld noch nicht an der Kathode konzentriert; wird die Stromstärke gesteigert, so rücken die Schichten näher an die Kathode und gehen über in den Crookesschen Dunkelraum und das negative Glimmlicht.

IV. Bei diesen kleinen Stromstärken kann sich unter geeigneten Bedingungen auch eine andere Entladungsform zeigen mit negativem Glimmlicht und stehenden positiven Schichten, die aber viel schärfer sind, als die unter II genannten. Diese Entladung erweist sich als intermittierend. Bei meinen Experimenten darüber wurde der Strom mittels einer Glühkathodenröhre reguliert und nun zeigte sich durch Parallelschalten von Kondensatoren, daß es sich hier um denselben Entladungstypus handelt, den Geffcken bei Luft eingehend untersucht hat[1]).

Über diese unter IV genannte Entladung möchte ich hier einiges mitteilen, anschließend an die genannte Arbeit Geffckens und an andere in dieser Zeitschrift publizierte Untersuchungen[2]).

§ 2. In erster Annäherung kann man sich den Vorgang des Intermittierens bekanntlich auf folgende Weise vorstellen. Der Kondensator K (Fig. 1) mit Kapazität C wird langsam aufgeladen von dem nahezu konstanten Strom i_s (Sättigungsstrom), den die Glühkathodenröhre E_2 durchläßt. Sobald die Zündspannung V_s der Glimmentladungsröhre G erreicht ist, entlädt sich der Kondensator durch diese Röhre. Ist i_s klein genug, so nimmt während dieser Entladung die Spannung am Kondensator ab bis zu V_0, der Minimumbrennspannung der Röhre G. Die Entladung erlischt dann und

1) F. W. Aston u. T. Kikuchi, Proc. Roy. Soc. **98**, 50, 1920; C. Samson, Zeitschr. f. Techn. Phys. **6**, 281, 1925; R. Whiddington, Proc. Cambr. Phil. Soc. **22**, 574, 1925.
2) Nach Untersuchungen von Holst u. Oosterhuis, fortgesetzt vom Verfasser (nicht publiziert).
3) G. Holst u. E. Oosterhuis, Phil. Mag. **46**, 1117, 1923.
4) Vgl.: F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. **80**, 45, 1907.

1) H. Geffcken, Physik. Zeitschr. **26**, 241, 1925.
2) E. Mauz u. R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **26**, 46, 1925; G. Valle, Physik. Zeitschr. **26**, 495, 1925. Vgl. auch die Arbeiten von Pearson u. Anson, Shaxby u. Evans, Taylor u. Clarkson u. a. (Literaturverzeichnis Phil. Mag. **49**, 1081, 1925).



der Kondensator muß aufs neue aufgeladen werden. Die Ladungszeit t wird gegeben durch

$$t = \frac{C\,(V_z - V_0)}{i_s}. \qquad (1)$$

Die Dauer der Entladung selbst ist bei den ausgeführten Messungen klein gegenüber t, wie aus stroboskopischen Beobachtungen des Vorganges folgt[1]). Mithin darf t in der Formel (1) vorläufig als die ganze Periode der Entladung angesehen werden.

Geffcken hat in seiner Arbeit die von ihm abgeleitete Formel (1) nicht durch Versuchsergebnisse verifiziert. Wenn man für V_z und V_0 die statischen Werte einsetzt, kommen die berechneten Werte von t viel kleiner heraus (bis zu 50 Proz.) als die beobachteten. Eine der Ursachen kann der Arbeit Geffckens entnommen werden: die Zündspannung in Formel (1) hängt stark von der Frequenz der Entladung ab. Eine Änderung von V_0 mit der Frequenz wird von Geffcken nicht genannt, wir werden sehen, daß man auch diese nicht vernachlässigen darf und also V_z und V_0 für jedes Experiment neu bestimmen muß. Es soll nun untersucht werden, inwiefern auf diese Weise Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu erhalten ist.

§ 3. Quantitative Messungen wurden ausgeführt an einer Röhre (Nr. 36) von 28 mm lichter Weite mit lumenfüllenden, ebenen Kupferelektroden etwa 10 mm voneinander entfernt, gefüllt mit etwa 13 mm Neon (mit etwa 25 Proz. *He*). Fig. 1 zeigt die Schaltung. Auf folgende Weise war es möglich, damit die Maximal- und Minimalspannung (V_{max} und V_{min}) an der Glimmröhre G zu messen. Wenn die intermittierende Entladung sich eingestellt hat und die Stromstärke am Strommesser A abgelesen ist, wird der Schalter B geschlossen und D umgeschaltet auf die Stellung 1. Hat der Kommutator U die Stellung 1, dann wird durch die Glühkathodenröhre E_1 kein Strom fließen, so lange die Mindestspannung an der Stelle D über der Spannung an der Stelle S liegt. Der Kontakt S wird nun so lange nach rechts geschoben, bis der Strommesser A (Empfindlichkeit 10^{-7} A. pro Skt.) anfängt, einen Ausschlag zu zeigen — in diesem Moment ist die Spannung an S gleich der Mindestspannung an D. Man liest also am Voltmeter V nun die maximale Spannungsdifferenz ab, welche während einer Periode zwischen Kathode und Anode der Röhre G besteht. Durch Umlegen des Kommutators U in die Stellung 2 kann man auf analoge Weise die minimale Spannungsdifferenz V_{min} am Voltmeter ablesen. Diese, schon öfters angewandte Methode[1]) erwies sich auch hier als sehr brauchbar. Wenn man bei bekannten Gleichstrom-Potentialdifferenzen von einigen hundert Volt auf diese Weise V_{max} und V_{min} bestimmte, war die größte Differenz zwischen diesem und dem wirklichen Wert 1 Volt.

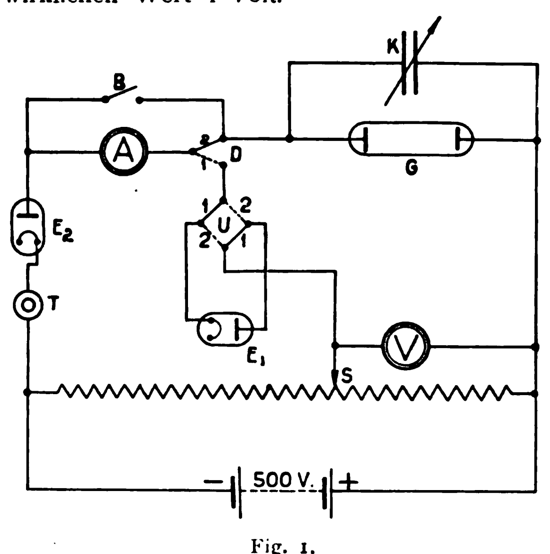


Fig. 1.

Die Frequenz der Intermittenzen wurde bestimmt durch Vergleich des Tons im Telephon T mit dem einer Stimmgabel, einer Orgelpfeife oder einer Sirene bis zum Verschwinden der Schwebungen.

Der beschriebenen Röhre wurden nun verschiedene Kapazitäten parallel geschaltet und Messungen der Frequenz n, V_{max} und V_{min} ausgeführt. Tabelle I gibt ein Beispiel der erhaltenen Resultate für eine Totalkapazität von 2070 cm (Kapazität der Röhre und Zuleitungen 35 cm, des Kondensators 2035 cm) und variierenden Werten von i_s.

Werden nun die gemessenen Werte von V_{max} und V_{min} für bez. V_z und V_0 in die Formel (1) eingeführt, so gibt das die mit $t_{ber.}$ bezeichneten Werte. Die Differenzen $\triangle$ zwischen diesen und den experimentell bestimmten Werten ($t_{beob.}$) sind in der letzten Spalte der Tabelle angegeben (in Proz. von $t_{beob.}$). Die Übereinstimmung ist nun viel besser als wenn die statischen Werte von V_z (etwa 285 V) und V_0 (etwa 160 V) eingesetzt würden.

§ 4. Es bleibt nun die Frage noch offen, wie die restierenden Differenzen zu erklären sind. Eine Anweisung geben die gemessenen Werte von V_{min}, die weit unter dem statischen Wert V_0 der minimalen Brennspannung liegen. Wenn

1) Siehe § 6. Vgl. auch A. Palm, Zeitschr. f. Techn. Phys. **4**, 233, 1923.

1) Z. B.: W. Schallreuter, Über Schwingungserscheinungen in Entladungsröhren, 1923, S. 23.



Tabelle I.

i_s	V_{max}	V_{min}	$t_{beob.}$	$t_{ber.}$	Δ
58,0 μA	300 V	96 V	91,7 × 10⁻⁴ sec	81,9 × 10⁻⁴ sec	11 Proz
91,0 „	301 „	98 „	59,8 „	52,1 „	13 „
119 „	300 „	100 „	45,2 „	39,2 „	13 „
150 „	298 „	101 „	35,9 „	30,8 „	14 „
181 „	292 „	106 „	28,5 „	24,0 „	16 „
209 „	289 „	109 „	24,1 „	20,1 „	17 „
249 „	280 „	115 „	19,7 „	15,5 „	21 „

die Spannung an der Röhre den Wert V_0 erreicht hat, ist der Entladungsraum noch gefüllt mit Elektronen und positiven Ionen. Auch wenn die Spannung unter V_0 sinkt, werden diese noch nach den Elektroden hingetrieben, und auch dann werden die positiven Ionen noch Elektronen — wenn auch weniger — aus der Kathode auslösen können. Dadurch klingt der Strom erst allmählich ab, wie ebenfalls durch die stroboskopischen Beobachtungen über den zeitlichen Verlauf der Entladung[1]) gezeigt wird. Auf diese Weise kann die Spannung unter den Wert V_0 sinken.

In Fig. 2 sei der zeitliche Verlauf des Glimmstromes bei diesem Abklingen schematisch angegeben. Der erste schroff fallende Teil zwischen V_{max} und V_0 liegt noch über A. Sei i_s der Sättigungsstrom des Gleichrichters, dann wird der Kondensator aufgeladen von dem Strom i_s und entladen von dem entgegengesetzt gerichteten

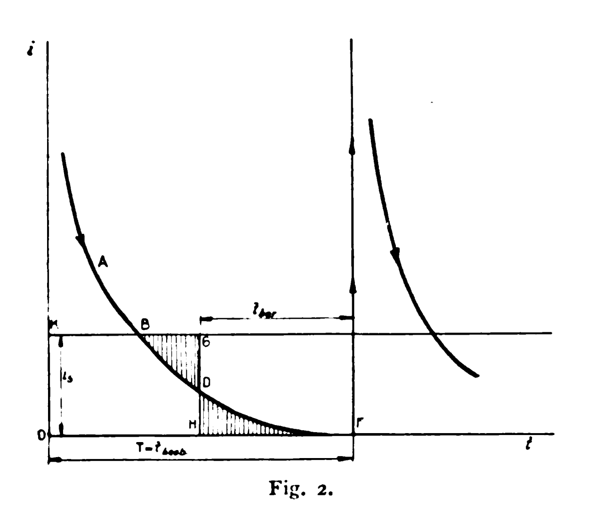


Fig. 2.

Glimmstrom i. Die Spannung sinkt nach dem Zünden der Glimmentladung bis auf den Moment, in dem $i = i_s$ wird (Punkt B) und fängt dann wieder an zu steigen. Das geht so fort bis in F aufs neue die Zündspannung erreicht wird und die Erscheinung sich wiederholt. In dem Punkte B wird also die Spannung $= V_{min}$, aber wir sehen, daß in diesem Augenblick der Glimmstrom noch nicht gleich null ist. Zieht man in Fig. 2 die Gerade GDH parallel der i-Achse auf die Weise, daß die schraffierten Oberflächen gleich werden, so ist, wenn wir die Zeit HF τ, KB t' und die ganze Periode T nennen:

$$\int_{t'}^{T} (i_s - i)\,dt = i_s \tau = C\,(V_{max} - V_{min})$$

$$\tau = \frac{C\,(V_{max} - V_{min})}{i_s}. \qquad (2)$$

Da, wie man aus Vergleichung von (1) mit (2) sieht,

$$\tau = t_{ber.},$$

so ist ohne weiteres verständlich, daß $t_{ber.} < t_{beob.}$, und somit ist die in Tabelle I konstatierte Differenz erklärt.

§ 5. Wenn man die Kurve ABD der Fig. 2 wirklich ziehen will, hat man dafür einen Anhaltspunkt, nämlich das Rechteck $OHGK$, wovon $OK = i_s =$ der gemessene Strom und $OH = t_{beob.} - t_{ber.}$ Die gesuchte Kurve muß dann so gezogen werden, daß die schraffierten Flächen einander gleich werden. Wird i_s geändert, aber C konstant gehalten, so fließt, abgesehen von einer geringen Änderung in V_{max} und V_{min}, bei jeder Einzelentladung die gleiche Menge Elektrizität durch die Glimmröhre. Die Kurve ABD wird also nur wenig von i_s abhängen. Nehmen wir in erster Annäherung an, daß sie von i_s unabhängig ist, so können wir die Rechtecke $OHGK$ mit verschiedenen Werten von i_s bestimmen und erhalten auf diese Weise mehrere Angaben für die Kurve ABD. Diese letztere ist nun so zu ziehen, daß alle Rechtecke auf die genannte Weise geschnitten werden. In Fig. 3 ist dieses Verfahren angewendet für die Messungen von Tabelle 1. Die gemessenen Eckpunkte sind durch Kreise angegeben; durch diese Punkte ist nun eine Gerade gezogen, welche den Einfluß eines totalen Fehlers von 4 Proz. in $t_{beob.}$ und $t_{ber.}$ auf die Lage des Punktes zeigt (der wirkliche Fehler wird sehr wahrscheinlich < 4 Proz. sein). Die Kurve ist auf die genannte Weise gezogen. Daß nun wirklich der Bedingung der gleichen Flächen Genüge getan ist, zeigen die durch Kreuze angegebenen Punkte, welche die Eckpunkte angeben, wie sie, aus der Kurve

1) Siehe § 6.

zurückgerechnet, sein sollen. Man sieht, wie die Linie durch die Kreuze alle die gezeichneten Geraden schneidet und also innerhalb der Beobachtungsfehler sich den Beobachtungen anschließt.

In Fig. 4 sind diese Abklingungskurven für dieselbe Röhre mit drei verschiedenen Kapazitäten angegeben.

Gegen das Verfahren können verschiedene Einwände erhoben werden.

a) Der „Sättigungsstrom" i_s des Gleichrichters ist nicht konstant, sondern hängt noch von der angelegten Spannung ab. Dadurch ist die Formel (2) nicht strenge gültig. Diese Abhängigkeit wurde bei einer zweiten Berechnung für den Fall $C = 2070$ cm in Rechnung gebracht — der Einfluß war aber zu vernachlässigen.

b) V_{max} und V_{min} ändern sich bei zunehmender Frequenz (siehe Tabelle 1). Um diesen Einfluß so gering wie möglich zu machen, wurden zur Berechnung der Abklingungskurven

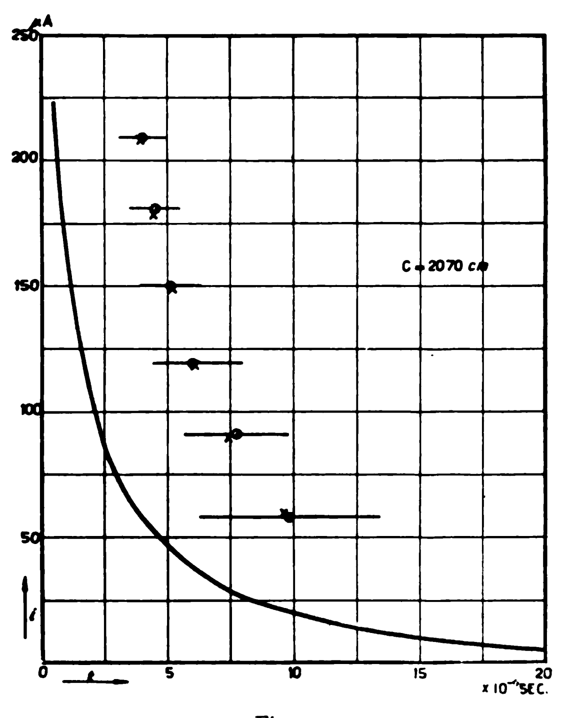


Fig. 3.

nur die Gebiete in Betracht gezogen, wo diese Änderung gering ist, z. B. für den Fall von 2070 cm nur die Punkte mit $i \leq 209\,\mu$A.

c) Die Annahme, daß die Kurvenform unabhängig von i_s sei, ist nicht richtig. In Wirklichkeit wird die Spannung an der Röhre nach dem Erreichen des Minimums um so mehr zunehmen, je größer i_s ist. Und da i von der Spannung abhängt, wird die Größe von i ebenfalls von i_s beeinflußt. Durch diesen Umstand geben die Kurven kein genaues quantitatives Bild des Abklingens. Um die richtige Kurve, für $C = 2070$ cm z. B. zu finden, müssen alle Punkte der gezeichneten Kurve verschoben werden, und zwar für $i_s = 0$ nach unten, für $i_s = 200\,\mu$A nach oben. Die gezeichnete Kurve wird mit dem wirklichen Verlauf der Abklingungskurve für einen zwischenliegenden Wert am besten übereinstimmen.

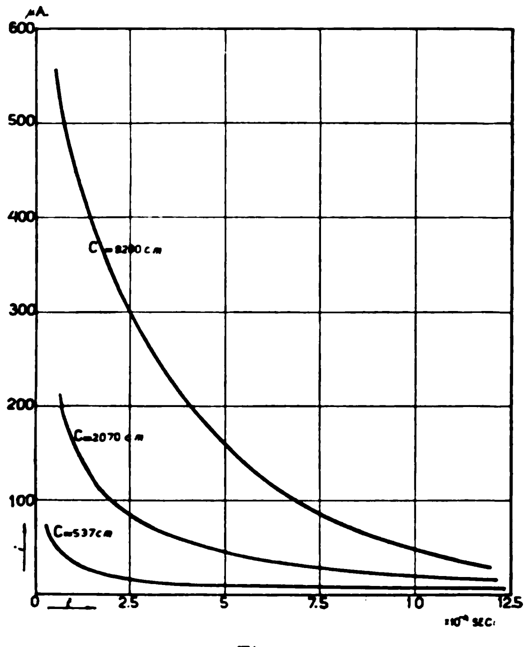


Fig. 4.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß Oschwald und Tarrant[1]) für die Entionisierungszeit bei einer Neonlampe experimentell einen Wert fanden $< 5 \times 10^{-5}$ sec. Bei ihren Beobachtungen wurde aber die elektrische Verbindung in dem Lampenzweig ganz unterbrochen, während bei dem Vorgang, auf den sich Fig. 4 bezieht, die Spannung fortwährend angelegt blieb, wodurch ein langsames Abklingen des Stromes möglich wurde.

§ 6. Nachdem die beschriebenen Messungen den allgemeinen Charakter der Entladung aufgeklärt hatten, wurde diese mit Hilfe der auftretenden Leuchterscheinungen weiter studiert. Am einfachsten sind diese in einer Röhre mit solchem Druck und Elektrodenabstand, daß bei einer kontinuierlichen Entladung die positive Säule fehlt, z. B. in der oben beschriebenen Röhre Nr. 36. Da der Elektrodenabstand hier nur sehr gering war, eignete sich zur visuellen

1) U. A. Oschwald u. A. G. Tarrant, Proc. Phys. Soc. London 36, 262, 1925.



Prüfung der Vorgänge besser eine andere Röhre (Nr. 52) von demselben Typus, aber etwa zweimal so weit und gefüllt mit etwa 5 mm Neon. Der Abstand der Kupferelektroden konnte elektromagnetisch geändert werden.

Wenn man eine solche intermittierende Entladung im rotierenden Spiegel beobachtet, und die Frequenz n_s des Spiegels so reguliert wird, daß

$$n_s = \frac{n}{g} \qquad (3)$$

(n = Frequenz der Entladung, g = ganze Zahl), dann sieht man ein stehendes Bild der Entladung. Fig. 5 gibt eine Skizze des Bildes, wie es sich in der Röhre Nr. 52 zeigte, bei etwa 50 mm Elektrodenabstand, einer Kapazität von 2500 cm und einer Stromstärke von 150 μA.

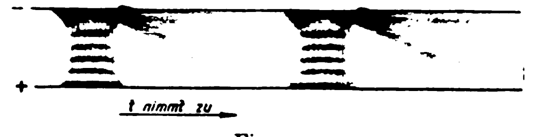


Fig. 5.

Links ist hier in Zeit früher als rechts; die hellen Teile der Entladung sind dunkel gezeichnet. Die Schichten bestehen offenbar nur sehr kurz, das negative Glimmlicht länger, es breitet sich mit der Zeit nach der Anode hin aus und entartet in ein schwaches Licht, das die ganze Röhre füllen kann. Dieses Licht, als ein schwarzes Büschel in Fig. 5 sichtbar, zeigt das allmähliche Abklingen des Stromes. Wie Dr. Holst zuerst bemerkte, zeigten sich in diesem Büschel an der Kathodenseite schwach die negativen Schichten[1]), die in Fig. 5 eingezeichnet sind. Diese negativen Schichten treten in dem Teil der Röhre auf, wo das elektrische Feld konzentriert ist, und geben also ein direktes Bild, wie die Feldkonzentration an der Kathode mit der Zeit abnimmt.

Die Erscheinung ist auch mit dem Stroboskop zu verfolgen. Als solches wurde eine Scheibe verwendet mit einer großen Anzahl von Löchern im Rand; die Umlaufsgeschwindigkeit war in weiten Grenzen zu variieren. Wählt man diese so, wie Gleichung (3) will (wo nun n_s angibt, wie oft ein Loch das Auge passiert), dann sieht man die Entladung immer in derselben Phase. Ist n_s ein wenig geringer wie $\frac{n}{g}$, so sieht man die Erscheinungen während einer Periode in der chronologisch richtigen Reihenfolge vor sich gehen. Das erste, was sich nun beim Zünden zeigt, ist ein gleichzeitiges Auftreten des negativen Glimmlichtes und der positiven Schichten. Die Schichten verschwinden sehr bald, das Glimmlicht bleibt noch etwas länger bestehen, es breitet sich allmählich weiter nach der Anode hin aus, wird beschränkt auf einen kleineren Teil der Kathodenoberfläche (normalen Kathodenfall), breitet sich nachher diffus noch weiter in der Anodenrichtung hin aus, um schließlich ganz zu verschwinden.

Die wahrscheinlichste Erklärung dieser Vorgänge scheint mir die folgende. Beim Zünden ist die Röhrenspannung viel größer (bei der Röhre Nr. 36 um etwa 130 Volt) als die normale Brennspannung. Im Anfang wird sich also rasch ein starker Strom und damit ein stark anomaler Kathodenfall entwickeln. Die positiven Ionen sind hier beschränkt auf das Gebiet unmittelbar vor der Kathode. Die Elektronen werden auf ihrem weiteren Weg zur Anode hin eine beträchtliche negative Raumladung verursachen und damit ein elektrisches Feld. Jedesmal wenn sie aber eine Potentialdifferenz von etwa 21 Volt (Ionisationsspannung des Neons) durchlaufen haben, werden positive Ionen gebildet, die diese negative Raumladung wieder teilweise neutralisieren. In den Schichten, wo ionisiert wird, muß nun auch Anregungslicht auftreten, wodurch diese sichtbar werden.

Unmittelbar nach dem Zünden wird die Spannung am Kondensator abnehmen und die Stromstärke ebenfalls. Dadurch sind weniger positive Ionen nötig zur Neutralisierung der negativen Raumladung. Dazu kommt nun zweitens, daß mit der Zeit mehr positive Ionen aus dem negativen Glimmlicht nach der Anode hin diffundieren werden, worauf auch das Sichausbreiten des Glimmlichtes hinweist. Diese Diffusion wird bei einer kontinuierlichen Entladung so stark, daß die Elektronen dann erst in viel größerer Entfernung von der Kathode wieder anfangen zu ionisieren und anzuregen. In der Röhre, auf welche Fig. 5 sich bezieht, liegt z. B. der Anfang der positiven Säule bei einer Stromstärke von 1,2 mA nur auf 8 mm Entfernung von der Anode. Durch die beiden genannten Ursachen werden die beobachteten Schichten bald verschwinden, wiewohl das negative Glimmlicht noch bestehen bleibt.

§ 7. Einen Einwand gegen die im vorhergehenden Paragraphen entwickelte Vorstellung möchte ich kurz besprechen. Wenn man ausgeht von der Theorie, die Holst und Oosterhuis[1]) über den Zündvorgang bei Edelgasen gegeben haben, wird man erwarten, zuerst die negativen Schichten zu sehen, die sich dann konzentrieren würden im negativen Glimmlicht. Unter den obengenannten Umständen ist davon

1) Siehe § 1, III.

1) a. a. O.

aber keine Spur zu sehen; immer waren das Glimmlicht und die positiven Schichten die erste sichtbare Erscheinung.

Später zeigte sich aber, daß unter anderen Umständen der genannte Übergang wohl zu konstatieren war, nämlich mit einer Röhre Nr. 36a, hauptsächlich gleich mit Nr. 36, aber mit geringerem Druck (etwa 7 mm) gefüllt. Diese Röhre bot, im rotierenden Spiegel besehen, das in Fig. 6 skizzierte Bild dar. (Die hellen Teile der Entladung sind hier wieder dunkel gezeichnet.)

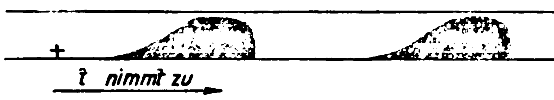


Fig. 6.

Leider war die Lichtstärke zu gering für die Anwendung des Stroboskops. Positive Schichten traten nicht auf. Aus der Figur ist nun ersichtlich, wie das Licht zuerst an der Anode am stärksten ist, wie bei der Entladung mit den negativen Schichten, um sich dann erst allmählich nach der Kathode hin zu konzentrieren.

Die Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens der beiden Röhren scheint mir in der Tatsache zu liegen, daß bei Nr. 36a Zündspannung und Minimumbrennspannung nur wenig verschieden waren (etwa 20 Volt), während diese Differenz bei Nr. 36 viel größer war (etwa 130 Volt). In Übereinstimmung damit zeigte sich auch, daß der erste Teil der Gleichstromcharakteristik (von 1—10 μA) bei Nr. 36 viel schroffer abfiel als bei Nr. 36a. Dadurch wird der Vorgang des Zündens sich bei der ersten Röhre viel rascher entwickeln, so rasch, daß es sich der Beobachtung entzieht.

§ 8. Wenn die Erklärung der positiven Schichten in § 6 richtig ist, so müssen diese in derselben Röhre bei jeder Zündung auftreten, mithin auch im Anfang jeder kontinuierlichen Entladung. Auf zwei Weisen konnte diese Frage näher untersucht werden.

Erstens wurde ein mittels einer Glühkathodenröhre gleichgerichteter Wechselstrom von 50 ∾ (380 Volt) durch die Glimmröhre geschickt. Ist die Stromstärke groß genug, so werden innerhalb einer Periode des Wechselstromes nicht mehrere Intermittenzen auftreten und wir haben also nichts anders als mit Pausen von mehr als $^1/_{100}$ Sek. aufeinanderfolgende, kontinuierliche Entladungen. Nach dem Zünden bleibt die Stromstärke bis kurz vor dem Erlöschen nahezu konstant (Sättigungsstrom des Gleichrichters). Diese Einzelentladungen wurden nun auf folgende Weise studiert. Von der Spannung derselben Wechselstrommaschine, welche die Glimmröhre betreibt, wird ein Synchronmotor gespeist. Die Bewegung von dessen Achse wird etwas verzögert übertragen auf eine Scheibe mit spaltförmiger Öffnung, und wenn man nun dadurch die Entladungsröhre betrachtet, wird man die Vorgänge in einer Einzelentladung sich sehr langsam abspielen sehen[1]).

In Übereinstimmung mit § 6 war nun bei der Röhre Nr. 52 wieder das erste, was man beobachten konnte, das gleichzeitige Auftreten vom negativen Glimmlicht und von den positiven Schichten. Diese letzteren verschwinden wieder sofort, und was dann weiter an der Anodenseite passiert, hängt außer von dem Elektrodenabstand usw., von der Kapazität ab, die der Röhre parallel geschaltet ist. Als Beispiel sei in Fig. 7 angegeben, was beobachtet wurde mit der Röhre Nr. 52 bei einem Elektrodenabstand von 75 mm und bei einer auf einem Gleichstrommesser abgelesenen Stromstärke von 0,8 mA. (Während der Zeit des Stromdurchganges ist die Stromstärke natürlich viel größer[2])).

	I	II	III
	C = 0 cm	C = 220 cm	C = 500 cm
a		wie Iª	wie Iª
b			
c		wie Iᶜ	wie Iᶜ

Fig. 7.

Mit a, b, c ist die chronologische Reihenfolge der Beobachtungen angegeben. Sie beziehen sich auf drei Fälle: mit 0, 220 und 500 cm Kapazität parallel zur Röhre. Nach dem Zünden stellt der Strom sich auf den Wert i_s ein, den Sättigungsstrom des Gleichrichters. Die Elektrizitätsmenge, welche vor dem Erreichen dieses Zustandes durch die Röhre fließt, ist um so kleiner, je kleiner die parallel geschaltete Kapazität ist. Im Falle I ist sie also am geringsten, es werden dabei nur verhältnismäßig wenig Ionen gebildet; um den Elektronenstrom dauernd durchgehen zu lassen sind noch mehr neue

1) Diese Methode, welche im hiesigen Laboratorium vielfach Verwendung findet, wurde angegeben von Holst und Oosterhuis.

2) In diesem Zustande zeigt sich bei kontinuierlichem Stromdurchgang eine rote Lichthaube als Anfang der positiven Säule an der Anode. Diese Lichthaube schrumpft mehr und mehr zusammen, wenn die Stromstärke vergrößert wird.

Ionen nötig, und darum bleibt bei I^b das Licht vor der Anode bestehen. Nachdem aber die Ionen von dem negativen Glimmlicht aus nach rechts diffundieren, schrumpft das Licht mehr zusammen und geht über in c, den normalen Gleichstromaspekt der Röhre, der dann den größten Teil des Stromdurchganges erhalten bleibt. Das Abklingen der Entladung geht auf dieselbe Weise vor sich, wie es in § 6 beschrieben wurde. Im Falle II ist die Kapazität größer, der erste Zündstrom ebenfalls, also auch die Menge der gebildeten positiven Ionen. Darum befindet das Licht sich bei II^b mehr nach der Anodenseite als bei I^b. Im Falle III ist schließlich der erste Zündstrom so stark, daß bei III^b gar kein Licht auftritt; wenn die Menge der Ionen dieses Zündstroms aber mit der Zeit verschwunden ist, tritt das Anodenlicht wieder zum Vorschein.

Die Abhängigkeit von der Stromstärke ist nun auch deutlich: bei derselben Kapazität wird die Erscheinung des Anodenlichtes um so später auftreten, je geringer die Stromstärke ist. Bei $C = 500$ cm und $i = 0{,}08$ mA z. B. tritt es gar nicht mehr auf; die vom Zünden übriggebliebenen positiven Ionen genügen dann, um den Elektronenstrom bis auf den letzten Moment durchgehen zu lassen ohne neue Ionisation.

Eine zweite Methode war die folgende. Ein Metallpendel machte jedesmal während einer regulierbaren kurzen Zeit Kontakt mit einer Messingfeder, und so konnten kurz dauernde Ströme durch die Entladungsröhre geschickt werden. Auf diese Weise verringert man das kontinuierliche Entladungslicht, durch das sonst das Zündungslicht ganz überstrahlt wird. Bei genügend kurzer Kontaktzeit zeigte sich nun wirklich wieder das Licht I^a der Fig. 7 zwischen den Elektroden. Bei geeignetem Elektrodenabstand war auch die Lichthaube I^b zu sehen, nun selbstverständlich zusammen mit dem Lichte I^c. Bei Vergrößerung der Kapazität zog das Licht I^b sich wieder in Richtung der Anode zusammen, um schließlich ganz zu verschwinden, alles in Übereinstimmung mit den oben gefundenen Erscheinungen.

Bei diesen Experimenten nach der zweiten Methode trat noch eine nennenswerte Nebenerscheinung auf. Wurde der Elektrodenabstand groß genug gemacht, so zündete die Röhre in der Pendelschaltung oft bei einer Spannung von 500 Volt noch nicht. Wurde das Pendel kurz geschlossen, so trat die Zündung ein. Beim Aufheben des Kurzschlusses (während das Pendel im Gang war) trat dann bei sehr kurzer Kontaktdauer die Zündung nur noch zwei- oder dreimal auf, während bei längerer Kontaktdauer die Zündung nunmehr fortwährend erfolgte. Offenbar gibt es hier wieder ein Beispiel der sogenannten Verzögerungserscheinungen, die bei Glimmlampen in letzter Zeit mehrfach untersucht sind[1]).

§ 9. In der Arbeit Geffckens wird der Übergang der intermittierenden Entladung in die kontinuierliche für Stromstärken von etwa 100 μA und größer untersucht. Von 50—100 μA finde ich qualitativ dieselben Resultate, wie es Fig. 8 zeigt. Diese bezieht sich auf Röhre Nr. 36;

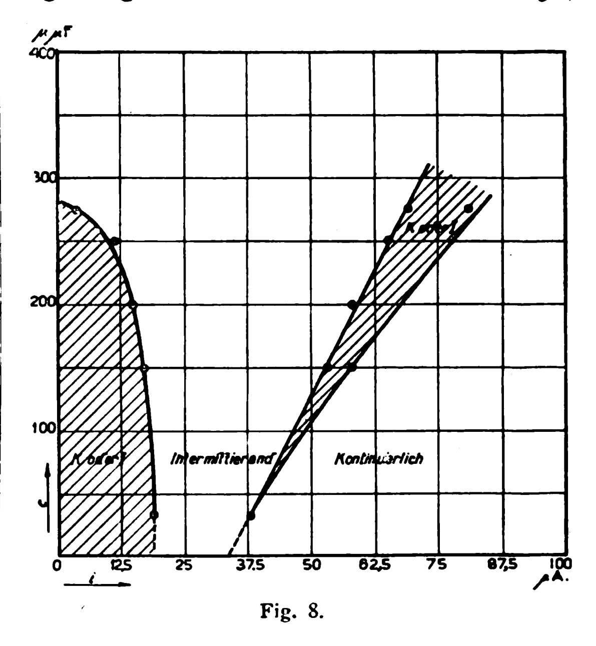


Fig. 8.

als Ordinate ist die Kapazität eines parallel zur Röhre geschalteten Drehkondensators aufgetragen.

Wenn man die Entladung nach kleineren Stromstärken hin untersucht, tritt eine neue Erscheinung zutage (Fig. 8): die Grenzlinien zwischen den Gebieten gehen durch ein Minimum und steigen bei Stromstärken von 20—0 μA wieder nach oben. Auch bei sehr geringen Stromstärken ist also eine kontinuierliche Entladung möglich[2]) — ein Beispiel davon ist die schon längst bekannte Entladung mit den negativen Schichten[3]). In dem schraffierten Gebiet von kleinen Stromstärken besteht entweder eine kontinuierliche oder eine intermittierende Entladung,

1) H. Greinacher. Physik. Zeitschr. **26**, 376, 1925; U. A. Oschwald u. A. G. Tarrant, Proc. Phys. Soc. London **36**, 241, 1924. Nach Untersuchungen von Holst (nicht publiziert) werden diese Verzögerungen wahrscheinlich verursacht durch geringe Verunreinigungen mit elektronegativen Gasen, welche die Zufallselektronen wegfangen.

2) Eine Charakteristik dieser Entladungsform wurde vor kurzem in dieser Zeitschrift publiziert von R. Seeliger u. J. Schmekel, **26**, 471, 1925.

3) Siehe § 1, III.



je nachdem man von kleineren oder von größeren Stromstärken herkommt. Im letzten Fall bleibt bei dieser Röhre die Entladung meistens intermittierend; bei kleinerem Gasdruck wurde konstatiert, daß die Entladung bei einer bestimmten Stromstärke (abhängig von der Kapazität) wieder kontinuierlich wurde.

Es fragt sich nun, wodurch dieser Übergang von der kontinuierlichen in die intermittierende Entladung (von Geffcken „Springen" genannt) bei geringen Stromstärken verursacht wird. Geffcken gibt als mögliche Erklärungen[1]):

„1. Die Springstromstärke ist die Grenzstromstärke, bei der sich die Entladung gerade noch selbst aufrecht erhalten kann; unterhalb der Springstromstärke ist eine selbständige kontinuierliche Entladung überhaupt nicht mehr möglich.

2. Das Springen entsteht durch kleine Unregelmäßigkeiten der Glimmstromstärke; im Springpunkt wird die Steilheit der Charakteristik so groß, daß die Spannung am Parallelkondensator nicht rasch genug zu folgen vermag, um in der Charakteristik zu verbleiben."

Aus dem Vorhergehenden ist ohne weiteres ersichtlich, daß die erste Erklärung nicht richtig sein kann. Um die zweite näher zu prüfen wurde eine Gleichstromcharakteristik der Röhre Nr. 36 aufgenommen (ohne Parallelkapazität).

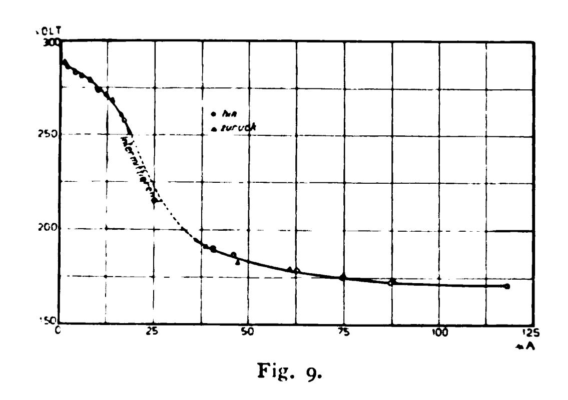


Fig. 9.

V_{max} und V_{min} wurden dabei in der in § 3 genannten Weise bestimmt. Aus dem Umstand, daß diese beiden Werte in dem Gebiete der gezogenen Kurve innerhalb der Meßfehler (1 Volt) miteinander übereinstimmen, folgt, daß die Entladung da kontinuierlich ist. Die Resultate für zunehmende Stromstärke (Kreise) und für abnehmende Stromstärke (Dreiecke) sind beide aufgetragen. Vergleicht man Fig. 8 mit Fig. 9, so zeigt sich wirklich für jede der zwei in Fig. 9 gezogenen Kurven: je größer die Neigung der Charakteristik, je kleiner die Kapazität, für welche die Entladung intermittierend wird. Daraus erklärt sich dann sofort das Minimum der Grenzlinie in Fig. 8. Die zweite Erklärung Geffckens erhält daher eine wesentliche Stütze.

1) a. a. O., S. 253.

Für den Fall, daß der Strom nicht mit einer Glühkathodenröhre, sondern mit einem großen Vorschaltwiderstand W reguliert wird, hat Kaufmann[1]) abgeleitet, die kontinuierliche Entladung gehe in eine intermittierende über, sobald

$$\frac{1}{CW} - \frac{1}{L}\frac{\partial E}{\partial i} = 0$$

(C = Kapazität parallel zur Röhre, L = Selbstinduktion im Zweig der Röhre, $\frac{\partial E}{\partial i}$ = Neigung der Charakteristik). Diese Bedingung wurde geprüft bei der Röhre Nr. 36, wobei dann der Gleichrichter durch einen großen Vorschaltwiderstand ersetzt wurde. In dem Röhrenzweig befand sich außer der Röhre keine Selbstinduktion als die der Zuleitungsdrähte. Durch Vergrößerung der Kapazität konnte der Übergang der kontinuierlichen in die intermittierende Entladung ermittelt werden. Wenn man aus den Werten von C, W und $\frac{\partial E}{\partial i}$ im Moment des Übergangs L nach der Kaufmannschen Formel berechnet, so ergeben sich für Stromstärken von 5 bis 10 μA Werte der Selbstinduktion von Tausenden Henry. Herweg[2]) hat bereits früher dasselbe Experiment bei Luft und Wasserstoff gemacht für größere Stromstärken und dabei Werte von 20—80 Henry gefunden, welche er als die Selbstinduktion der Röhre deutet. Soll die Einführung einer solchen Selbstinduktion aber einen Sinn haben, so muß diese doch für eine bestimmte Stromstärke durch die Röhre einen bestimmten Wert haben. Das ist hier aber durchaus nicht der Fall. Wurden bei der Röhre Nr. 36 die angelegte Spannung und W so variiert, daß i konstant blieb und somit auch $\frac{\partial E}{\partial i}$, so ergaben sich für L sehr verschiedene Werte, z. B. bei $i = 5{,}5\ \mu$A:

für $W = 2 \times 10^6$ Ohm „L" = 1300 H,
„ $W = 18 \times 10^6$ Ohm „L" = 7000 H.

Wahrscheinlich ist die Kaufmannsche Formel darum nicht anwendbar, weil bei der Ableitung angenommen wird, daß die Werte von E und i auch während einer Änderung immer der statischen Charakteristik entsprechen, was nicht der Fall sein wird.

1) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 2, 174, 1900.
2) J. Herweg, Physik. Zeitschr. 13, 633, 1912.

§ 10. Von Geffcken[1]) sowie von Mauz und Seeliger[2]) wird die Abnahme des Wertes von V_{max} bei zunehmender Stromstärke zurückgeführt auf den Einfluß der von vorhergehenden Partialentladungen herrührenden Restionisation. Valle[3]) dagegen nimmt an, daß in dem von den genannten Autoren untersuchten Gebiet niederer Frequenzen der Einfluß der Restionisation noch nicht bemerkbar ist; die beobachtete Erscheinung soll hier nur quasistationärer Einstellung der Verhältnisse (z. B. Temperatur) in der Gasstrecke und an den Elektroden zugeschrieben werden.

Es scheint mir, daß die folgenden möglichen Einflüsse beim Zünden[4]) eine Rolle spielen:

I. die soeben genannte quasistationäre Einstellung,

II. die Abwesenheit einer Mindestzahl von Primärelektronen in der Nähe der Kathode,

III. das sich erst allmähliche Entwickeln des Zündvorganges;

IV. der von der vorhergehenden Zündung restierende Abklingungsstrom,

V. die von der vorhergehenden Zündung (eventuell) außerdem restierende Konzentration des Feldes in der Nähe der Kathode.

Der Umstand I kann die Zündspannung ändern, aber es scheint mir, daß, namentlich bei den Versuchen des § 2, wo es sich um sehr geringe Ströme handelt, der Einfluß nicht groß sein kann.

Durch die Umstände II und III wird beim Anlegen einer „Gleitspannung“, nach den Auseinandersetzungen von Mauz und Seeliger die Zündspannung vergrößert.

Der Umstand IV hat eine Verringerung der Zündspannung zur Folge. Ein Beispiel davon hat man in der Fig. 5. Da schon ein Strom durchgeht, kann die Entwickelung der folgenden Entladung rascher vor sich gehen und also der Einfluß von III verringert werden, während durch das Bestehen dieses Stroms die Feldverteilung auch noch etwas günstiger wird.

Der Einfluß des Umstandes V wird viel größer sein. Man kann diesen im rotierenden Spiegel gut beobachten. Wenn man bei genügend großem Elektrodenabstand die Erscheinung der Fig. 5 auftreten läßt und die Stromstärke dann noch ein wenig vergrößert, so bekommt man eine andere Entladungsform, die von Valle[1]) beschriebene „Gruppenentladung“. Dabei sind nicht alle Einzeldurchschläge gleich, aber man kann sehen, wie jedesmal nach einem gewöhnlichen Zündvorgang ein anderer Zündvorgang auftritt in einem Zeitpunkt, in dem das Lichtbüschel noch einen beträchtlichen Abstand von der Anode entfernt ist. Bei diesem zweiten Zündvorgang ist also das Feld noch hauptsächlich in einem Teil der Röhre an der Kathodenseite konzentriert, und über diesen Teil erstreckt sich die Zündung. Die Zündspannung wird dabei beträchtlich geringer sein. Die folgende Zündung ist dann wieder eine gewöhnliche.

Es scheint mir, daß, wie Valle annimmt, große Erniedrigungen der Zündspannung durch diesen Umstand V verursacht werden. Bei der Röhre Nr. 36 wurde aber der beschriebene Übergang nicht beobachtet, und aus meinen Versuchen bekomme ich den Eindruck, daß er sich nur bei größeren Elektrodenabständen zeigt (wo bei kontinuierlichem Stromdurchgang eine positive Säule sichtbar wird). Es ist möglich, daß die Entladung bei kleinerem Abstand kontinuierlich wird, sobald diese Beeinflussung durch V auftritt. Für den Fall, auf welchen Tabelle I sich bezieht, lag der Übergang in die kontinuierliche Entladung bei etwa 270 μA. Da Valle die Voraussetzung macht, daß in ähnlichen Fällen bei Geffcken dieser Übergang nicht in eine kontinuierliche, sondern in eine intermittierende Entladung viel höherer Frequenz führt, habe ich auch für größere Ströme V_{max} und V_{min} bestimmt. Die Differenz war niemals größer als 2 Volt (die Ablesegenauigkeit war 1 Volt), also kann hier von der Valleschen diskontinuierlichen Entladungsform nicht die Rede sein. Wohl ist die Charakteristik auch in diesem Gebiete noch fallend, aber das ist durchaus kein Kriterium für eine diskontinuierliche Entladung, wie Valle annimmt[2]). Das Fallen der Charakteristik war bei diesem Beispiel dem Verschwinden des gelben Anodenlichtes bei größerer Stromstärke zuzuschreiben[3]). In diesem Gebiete sind auch unter Umständen wohl Schwingungen möglich, aber diese bestehen darin, daß an der Anode abwechselnd eine gelbe Lichthaut und eine rote Halbkugel auftreten[4]); diese Schwingungen sind somit von ganz anderem Charakter.

Valles Voraussetzung über den Reißpunkt Geffckens scheint also nicht richtig, obgleich

1) a. a. O.
2) a. a. O.
3) a. a. O.
4) Die erste Zündung der Entladung lassen wir hier außer Betracht.

1) G. Valle, Sitzungsber. Ak. Wien IIa, **121**, 63, 1912.
2) G. Valle, Sitzungsber. Ak. Wien IIa, **127**, 1339, 1918.
3) Vgl. A. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Phys. **30**, 175, 1924.
4) Vgl. F. M. Penning, Physica **5**, 217, 1925.

wohl wahrscheinlich ist, daß der Umstand V bei der Verringerung der Zündspannung hier keine große Rolle spielt. Hauptsächlich wird diese Verringerung den Umständen III und IV und dem Nichterfülltsein von II zuzuschreiben sein.

Zusammenfassung.

§ 1. Es gibt bei Neon mindestens vier verschiedene geschichtete Entladungformen. Eine davon, welche intermittierend ist und von demselben Charakter wie die von Geffcken beschriebene, wird näher untersucht.

§ 2. Es zeigt sich, daß die von Geffcken gegebene Formel nicht mit den Beobachtungen stimmt.

§ 3. Zur Aufklärung dieser Differenz werden die Maximal- und Minimalspannung an der Röhre während einer Periode gemessen. Wenn man deren (variabele) Werte in die Formel einführt, wird die Übereinstimmung viel besser.

§ 4. Die nun noch restierende Differenz wird dem allmählichen Abklingen der Entladung zugeschrieben.

§ 5. In Messungen mit verschiedenen Stromstärken hat man ein Mittel, den Verlauf dieses Abklingens ungefähr zu bestimmen.

§ 6. Die Leuchterscheinungen bei dieser Entladung werden mit dem rotierenden Spiegel und dem Stroboskop studiert und soviel wie möglich gedeutet.

§ 7. Es wird näher untersucht, warum beim Zünden zuerst keine „negative Schichten" gebildet werden.

§ 8. Das Zünden einer kontinuierlichen Entladung wird studiert mit dem Stroboskop und mit einem Pendelunterbrecher. Die Erscheinungen stimmen genau überein mit den in § 6 beobachteten.

§ 9. Der Übergang von der kontinuierlichen in die intermittierende Entladung wird untersucht und gezeigt, daß die Kaufmannsche Formel nicht stimmt mit den Beobachtungen.

§ 10. Es werden verschiedene Ursachen für die Änderung der Zündspannung bei einer intermittierenden Entladung genannt und anschließend an die betreffenden Bemerkungen von Mauz und Seeliger, Geffcken und Valle kurz besprochen.

Eindhoven, Physikal. Laboratorium der Philips' Glühlampenfabriken, A.-G., Januar 1926.

(Eingegangen 6. Februar 1926.)

Anomale Zerstreuung von α-Strahlen.

Von P. Debye und W. Hardmeier.

1. Neuere Beobachtungen über die Zerstreuung von α-Strahlen beim Durchgang durch dünne Folien der leichten Elemente Aluminium und Magnesium wurden ausgeführt von Bieler[1]) und von Rutherford und Chadwick[2]).

In beiden Fällen wurden die α-Teilchen gezählt, die von einer Metallfolie in einen kleinen Raumwinkel bestimmter mittlerer Ablenkung gegen den Primärstrahl zerstreut werden. Diese Teilchenzahlen fanden sich dabei für jene leichten Metalle stets beträchtlich kleiner, als nach der sonst erfolgreichen Annahme für die Kraftwirkungen (Kern- und α-Teilchen als Punktladung) erwartet werden darf.

Da die Teilchenzahlen mit zunehmendem Ablenkungswinkel sehr rasch abnehmen, so kann die unter einem bestimmten Winkel erhaltene kleinere Teilchenzahl nur dadurch erklärt werden, daß bei sonst unveränderten Anfangsbedingungen der Bewegung die Ablenkungswinkel und damit die gegenseitigen abstoßenden Kräfte kleiner sind, als man sie für reine Punktladungen erhalten würde.

Bieler[3]) nahm deshalb zur Erklärung seiner Versuche neben der nach dem Coulombschen Gesetz bestimmten Abstoßungskraft zwischen α-Teilchen und Kern eine umgekehrt mit der vierten Potenz des Abstandes variierende anziehende Kraft an, der er aber keine physikalische Deutung gibt. Rutherford hingegen erklärt seine Versuche qualitativ, indem er sich den Kern aus verschieden geladenen Schalen aufgebaut denkt, in die das Teilchen je nach seiner Geschwindigkeit verschieden tief eindringt. Die abstoßende Gesamtkraft wird so bald vermindert, bald wieder verstärkt[4]).

2. Man kann sich nun die Frage vorlegen, ob die Abweichungen vom Coulombschen Kraftgesetz, welche hier konstatiert werden, wirkliche sind, oder ob sie von bisher übersehenen Nebenumständen herrühren und deshalb in den Rahmen unserer bisherigen Erfahrung einzupassen sind, ohne das Elementargesetz zu verletzen. Wir möchten zeigen, daß die letztere Alternative wahrscheinlich die richtige ist.

Nach allem, was wir jetzt über den Kern wissen, besitzt dieser eine komplizierte, dem Atom

---

1) E. S. Bieler, Proc. Roy. Soc. A. **105**, 434, 1924.

2) E. Rutherford u. S. Chadwick, Phil. Mag. **50**, 889, 1925.

3) E. S. Bieler, Proc. Cambridge Phil. Soc. **21**, 686, 1923.

4) W. Wessel, Ann. d. Phys. **78**, 757, 1925 zeigt, daß magnetische Momente des Kernes nicht für die beobachteten Erscheinungen verantwortlich gemacht werden können.

in gewissem Sinne ähnliche Struktur. Man kann deshalb erwarten, daß in solchen Fällen, in welchen der Kern starken elektrischen Feldern ausgesetzt wird, die Struktur sich nicht als vollständig starr erweisen wird. Ebenso, wie das bei gewöhnlichen Atomen geschieht, wird man auch hier versuchen dürfen, die Beweglichkeit der Kernstruktur zu messen, indem man dem Kern eine Polarisationsfähigkeit α zuschreibt. Dieselbe ist dann in gewöhnlicher Weise definiert, als das elektrische Moment, welches der Kern in einem Felde von der Feldstärke 1 annimmt. Man sieht sofort, daß ein solcher deformierbarer Kern zusätzliche Anziehungskräfte bedingt, und zwar würden diese mit der fünften Potenz der Entfernung abnehmen. Das sind analoge Wirkungen, wie sie von Debye zur Erklärung des für hohe Temperaturen übrig bleibenden Anteiles der van der Waalsschen Molekularanziehung herangezogen wurden, oder wie sie später von Born und seinen Mitarbeitern, insbesondere von Hund benutzt wurden, um die chemische Verbindung von Ionen zu polaren Molekülen quantitativ zu verfolgen.

Da Bieler zu dem Schlusse kommt, daß eine mit der vierten Potenz der Entfernung abnehmende Anziehungskraft Zerstreuungskurven liefert, welche mit den experimentellen zur Deckung gebracht werden können, so muß zunächst untersucht werden, ob der Schluß auf die vierte Potenz zwingend ist. Darüber hinaus aber wird in unserem Falle, wo wir von einem bestimmten physikalischen Bilde ausgehen, auch die neu eingeführte Konstante nicht ganz beliebig sein können. Bei den Atomen wissen wir nämlich, daß die Polarisierbarkeit α (welche stets die Dimension eines Volumens hat) von der Größenordnung des Atomvolumens ($10^{-24}\,\mathrm{cm}^3$) ist. Diese Tatsache beruht im wesentlichen, wie man sich beispielsweise an dem Bohrschen Bilde des Wasserstoffatoms sehr einfach klar machen kann, auf dem Umstande, daß das Atom ein dynamisches System ist, in dem die Kräfte dem Coulombschen Gesetz gehorchen. Wagen wir es das Gleiche für die Kräfte im Innern des Kernes anzunehmen, so folgt, daß der Wert von α, welcher den Zerstreuungsmessungen gerecht wird, von der Größenordnung des Kernvolumens ($10^{-36}\,\mathrm{cm}^3$) zu erwarten ist.

3. Wir haben nun von diesen Gesichtspunkten ausgehend die Bahn eines α-Teilchens mit der Ladung e und der Masse m berechnet im Felde eines als unbeweglich angenommenen Kernes von der Ladung E und der Polarisierbarkeit α. Fängt das α-Teilchen seine Bewegung mit der Geschwindigkeit v an in solcher Weise, daß es an den Kern im Abstande a vorbeikommen würde, wenn überhaupt keine Kräfte wirken würden und die Bahn also geradlinig wäre, so hängt die Form der Bahnkurve nur ab von zwei dimensionslosen Konstanten p und q, definiert durch die Beziehungen

$$p = \frac{eE/a}{mv^2}, \quad q = \frac{\alpha}{a^3}\,\frac{e^2/a}{mv^2}. \tag{1}$$

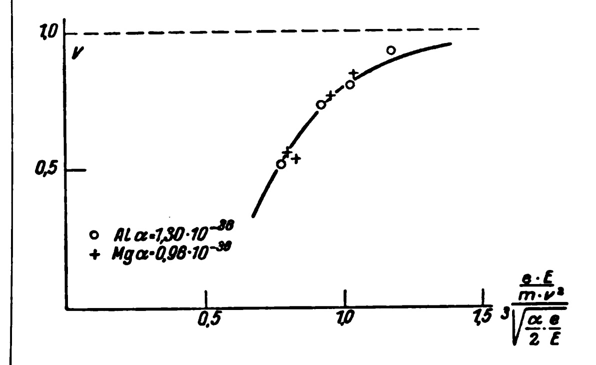
Sind nämlich r und φ die Polarkoordinaten des α-Teilchens und setzt man

$$\frac{a}{r} = s, \tag{2}$$

so folgt durch Kombination von Energie- und Impulssatz:

$$\varphi = \int_0^s \frac{ds}{\sqrt{1 - 2ps - s^2 + qs^4}}. \tag{3}$$

Die Berechnung der Bahn erfordert also die Auswertung eines elliptischen Integrals.



Wir haben nun vorläufig eine Näherung berechnet, die darauf Rücksicht nimmt, daß die Wirkung der Polarisation bei vielen Versuchen nur als Störung zu betrachten ist. Mit Hilfe dieser Näherung wurde dann das Verhältnis V der in einen kleinen Raumwinkel unter 90^0 gegen den Primärstrahl abgelenkten Teilchen, einmal mit und einmal ohne Wirkung der Polarisation des Kernes, bestimmt. Auf die Rechnung soll hier nicht eingegangen werden. Das Resultat ist in der Figur durch eine einzige Kurve dargestellt. Das ist möglich, weil das obengenannte Verhältnis sich als Funktion der einen dimensionslosen Größe $\frac{eE}{mv^2}\Big/\left(\frac{\alpha}{2}\,\frac{e}{E}\right)^{1/3}$ ergibt, die als Abszisse gewählt ist[1]). Beobachtungen liegen vor unter 90^0 Ablenkung für Magnesium und Aluminium. Rutherford stellt dieselben graphisch dar als Funktion von $\frac{eE}{mv^2}$. Nach unserer Theorie müssen die Beobachtungs-

1) Nicht berücksichtigt ist bisher: Mitbewegung des Kernes, Veränderlichkeit der Masse mit der Geschwindigkeit, Polarisationsfähigkeit des α-Teilchens selber.

daten sich bei geeigneter Wahl von α für die verschiedenen Elemente in der hier gewählten Darstellung auf die eine, theoretische Kurve zusammenziehen. Damit das der Fall ist, hat man bei Aluminium $\alpha = 1,30 \cdot 10^{-36}$ und bei Magnesium $\alpha = 0,96 \cdot 10^{-36}$ zu wählen. Der typische Verlauf wird offenbar von der Theorie wiedergegeben, so daß damit das Anziehungsgesetz mit der fünften Potenz als möglich erwiesen ist. Darüber hinaus aber sind die beiden gefundenen Werte von α in der Tat wie erwartet von der Größenordnung des wahrscheinlichen Kernvolumens.

Die in der Figur eingetragenen Punkte sind alle den allerdings nur in graphischer Form vorliegenden Messungen von Rutherford und Chadwick entnommen. Bei ganz großen Werten der Geschwindigkeit finden diese Beobachter eine plötzliche Wiederzunahme des Verhältnisses. Dieses wird durch die bisher vorliegende Näherungstheorie nicht wiedergegeben und muß vielleicht durch ein wirkliches Eindringen des α-Teilchens in den Kern erklärt werden.

4. Im Zusammenhange mit dem Vorhergehenden wird es interessant, zu prüfen, unter welchen Umständen die durch die Polarisation bewirkte Anziehung so groß ist, daß das α-Teilchen vom Kern eingefangen wird. Bezeichnen wir den in (3) unter der Wurzel stehenden Ausdruck mit σ, so kann diese Frage ohne große Mühe durch eine Diskussion des Verlaufes von σ als Funktion von s beantwortet werden.

Trägt man σ als Funktion von s auf, so ist eine Möglichkeit die, daß die Kurve $\sigma(s)$, welche mit $\sigma = 1$ bei $s = 0$ anfängt, die Abszissenachse schneidet und zwar zweimal. In diesem Falle wird durch den Wert von s im (ersten) Schnittpunkte der kleinste Wert von r definiert, den das α-Teilchen anf seiner Bahn erreicht. Es wird also nicht eingefangen werden, sondern nach Erreichung dieses Minimalwertes sich wieder vom Kern entfernen.

Bei geeigneten Werten von p und q ist es indessen auch möglich, daß der Einfluß des Gliedes qs^4 in Ausdruck für σ so groß wird, daß die Kurve $\sigma(s)$ die Abszissenachse nicht erreicht und, ohne dieselbe zu schneiden, nach oben umbiegt, um schließlich wie s^4 ins Unendliche zu steigen. In diesem Falle wird das α-Teilchen, nach der angegebenen Formel für φ den Kern in immer enger werdenden Windungen umkreisen und schließlich mit ihm zusammenstoßen. Im erstgenannten Falle hat die Kurve $\sigma(s)$ mit der positiven Abszissenachse 2 Schnittpunkte; im zweiten Falle sind diese Schnittpunkte verschwunden. Der Übergang von einem Falle in den andern, wird also dadurch gekennzeichnet sein, daß die Kurve $\sigma(s)$ die Abszissenachse gerade berührt; die zwei Schnittpunkte sind dann zu einem Berührungspunkt zusammengeschmolzen. Offenbar wird dieser Berührungspunkt gefunden werden können als gleichzeitige Wurzel der beiden Gleichungen

$$1 - 2ps - s^2 + qs^4 = 0 \tag{4}$$

und

$$-2p - 2s + 4qs^3 = 0. \tag{4'}$$

Ein Wert von s, welcher beide Gleichungen befriedigt, existiert natürlich nur dann, wenn p und q in ganz bestimmter Weise miteinander verknüpft sind. Um diese Beziehung zu diskutieren, kann man so vorgehen, daß man annimmt, $s = s_0$ sei eine solche gemeinsame Wurzel. Setzt man dann in (4) und (4′) für s diesen Wert s_0 ein, so kann man nunmehr jene Gleichungen als Bestimmungsgleichungen für p und q ansehen. Aus diesen entnimmt man ohne weiteres, da sie in p und q linear sind

$$p = \frac{2 - s_0^2}{3 s_0}, \quad q = \frac{1 + s_0^2}{3 s_0^4}. \tag{5}$$

Sind also p und q durch einen Parameter s_0 in dieser Weise dargestellt, so berührt die Kurve $\sigma(s)$ die Abszissenachse im Punkte $s = s_0$. Beachten wir nun die Definitionsgleichungen von p und q, so enthalten dieselben als einzig verfügbare Größe (im Experiment mit bestimmten α-Teilchen und bestimmten Kernen) den Anfangsabstand a, welcher zwischen 0 und ∞ variieren kann. Das kann auch so ausgedrückt werden, daß man das Verhältnis $\frac{q}{p^4}$ bildet und dadurch a eliminiert. Man hat dann

$$\frac{q}{p^4} = \frac{\alpha (mv^2)^3}{e^2 E^4}, \tag{6}$$

wobei das rechte Glied eine bestimmte durch die experimentellen Bedingungen gegebene Zahl ist, die mit β bezeichnet werden soll, so daß

$$q = \beta p^4. \tag{6'}$$

Der Übergangsfall war durch (5) charakterisiert und war also, je nach Wahl von s_0, noch in einfach unendlich mannigfacher Art herbeizuführen. Da aber experimentell zwischen p und q noch die Beziehung (6′) besteht, so werden die Möglichkeiten weiter eingeschränkt. Setzt man die Werte für p und q aus (5) in (6′) ein, so folgt

$$1 + s_0^2 = \frac{16}{27} \beta \left(1 - \frac{s_0^2}{2}\right)^4, \tag{7}$$

d. h. nur solche Werte von s_0, die (7) genügen, führen im betrachteten Experiment zum Übergangsfall. Zusammenfassend ergibt sich also

folgendes Vorgehen: Nachdem $\beta = \frac{\alpha (mv^2)^3}{e^2 E^4}$ berechnet ist, bestimme man s_0 aus (7). Aus s_0 folgen dann p und q nach (5), während schließlich eine der Definitionsgleichungen (1) den Wert $a = a_0$ liefert, für den zum erstenmal ein Einfangen des α-Teilchens stattfindet. Wie man leicht sieht, werden dann weiter α-Teilchen, die von kleineren Abstandswerten a ausgehen, alle eingefangen werden.

5. Wir haben jetzt zu diskutieren, wie die Bedingungen zu wählen sind, damit ein Einfangen stattfindet; wir müssen dazu fragen, ob ein solcher Übergangswert $a = a_0$ existiert. Zunächst folgt aus der Definition von p (Gl. (1)), daß diese Zahl positiv ist. Nach (5) kommen nur solche Werte von s_0^2 in Betracht, die zwischen 0 und 2 liegen. In (7) wird also das rechte Glied, ausgehend vom Werte $\frac{16}{27}\beta$ für $s_0^2 = 0$, stetig abnehmen bis zum Werte 0 für $s_0^2 = 2$. Das linke Glied dieser Gleichung steigt im selben Intervall stetig von 1 bis 3. Es wird demnach nur dann ein Wert für s_0^2 existieren, falls $\frac{16}{27}\beta$ größer als 1 ist. Im Grenzfalle $\frac{16}{27}\beta = 1$, wird $s_0^2 = 0$ und im anderen Grenzfalle $\frac{16}{27}\beta = \infty$ wird $s_0^2 = 2$. Mithin ist die wesentliche Bedingung dafür, daß ein α-Teilchen überhaupt eingefangen werden kann, die, daß

$$\beta \geqq \frac{27}{16} \tag{8}$$

oder nach der Bedeutung von β auch, daß

$$\frac{mv^2}{2} \geqq \frac{3}{4}\left(\frac{e^2 E^4}{2\alpha}\right)^{1/3}. \tag{8'}$$

Ist die kinetische Energie $\frac{mv^2}{2}$ nur gerade groß genug, daß in (8') das Gleichheitszeichen gilt, dann ist $s_0 = 0$ und damit nach (5) $p = \infty$, oder nach (1) $a = a_0 = 0$. Nur solche α-Teilchen werden in diesem Falle eingefangen, die genau auf den Mittelpunkt des Kernes zielen. Erst für höhere Werte der kinetischen Energie hat s_0 einen endlichen Betrag; dann ist erst die Anfangsenergie groß genug, um damit den äußeren Abstoßungsbereich zu überwinden und in den Anziehungsbereich der überwiegenden Polarisationskräfte zu gelangen. Es soll hier die Diskussion nicht weiter geführt, sondern nur an einem Spezialfalle die Verhältnisse illustriert werden. Die Zerstreuung finde statt am *Al*-Kern, dessen Polarisationsfähigkeit nach den früheren Überlegungen zu $\alpha = 1{,}30 \cdot 10^{-36}\,\mathrm{cm}^3$ angenommen werden soll. Der Schwellenwert für die kinetische Energie wird dann nach (8') gleich $6{,}0 \cdot 10^{-6}$ erg, einer Geschwindigkeit der α-Teilchen von $1{,}36 \cdot 10^9$ cm/sec entsprechend. Bei den oben diskutierten Versuchen von Rutherford und Chadwick war die größte Geschwindigkeit $1{,}7 \cdot 10^9$ cm/sec, was einer Energie von $9{,}1 \cdot 10^{-6}$ erg entspricht. Es ist also die Möglichkeit vorhanden, daß α-Teilchen in den Kern hineinfallen. Damit sie das tun, müssen sie indessen von einem Anfangsabstand a ausgehen, welcher kleiner als der oben definierte Grenzwert a_0 ist. Man berechnet nach den angegebenen Formeln leicht für a_0 den Wert $a_0 = 0{,}38 \cdot 10^{-12}$ cm, so daß für jene α-Strahlen der *Al*-Kern sich verhält, wie ein Scheibchen vom Durchmesser $0{,}76 \cdot 10^{-12}$ cm.

Da nach den Versuchen von Rutherford und Chadwick[1]), sowie von Blackett[2]) das Einfangen von α-Strahlen der Kernzertrümmerung unter Aussendung von *H*-Teilchen vorangeht, so wird man vielleicht versuchen dürfen, das Einfangen der α-Teilchen in obiger Weise zu deuten und damit die Anzahl der zur Zertrümmerung führenden Stöße abzuschätzen. Dabei darf indessen nicht übersehen werden, daß selbst, wenn unsere Ansicht über die Polarisationswirkung sich als richtig erweist, die Ansätze eigentlich nur wieder in genügender Entfernung vom Kern den Kraftverlauf beschreiben können. Kommt das α-Teilchen in den Kern hinein, dann muß natürlich der Kraftverlauf unübersehbar kompliziert werden, ganz abgesehen von der Frage, ob man da überhaupt noch mit den mechanischen Bewegungsgleichungen operieren darf. Deshalb sind wir uns wohl bewußt, daß die Überlegungen über das Einfangen höchstens als ein sehr verwaschenes Bild der Wirklichkeit angesehen werden können.

1) Proc. Phys. Soc. London **36**, 417, 1924.
2) Proc. Roy. Soc. A. **107**, 349, 1925.

Zürich, 4. Februar 1926.

(Eingegangen 6. Februar 1926.)

Die Leistungspolarität bei Ventileffekten.

Von Karl Ippisch.

§ 1.

Streintz und Wessely[1]) haben vor längeren Jahren die unipolare Leitung an Kristallen zum Gegenstand eingehender Untersuchung gemacht. Die von ihnen dort gebrauchten Kristalle waren

1) Physik. Zeitschr. **21**, 42 u. 316, 1920.

zylindrisch geformt mit vollkommen ebenen Grundflächen und lagen zwischen zwei Messingscheiben, die durch eine Stahlpresse an den Kristall mit wechselndem Druck angepreßt wurden. Heißt man i_1 und i_2 die Stromstärken je nach der Richtung, in welcher der Strom durch den Kristall geht, so nennen Streintz und Wessely den Bruch $\frac{i_1 - i_2}{i_1}$ die Unipolarität, wobei $i_1 > i_2$ und daher $\frac{i_1 - i_2}{i_1} = U < 1$ ist.

Der Widerstand eines Kristalls setzt sich zusammen aus seinem Eigenwiderstand, der nach früheren sehr eingehenden Untersuchungen derselben Autoren[1]) sich eng an den der Metalle anschließt und das Ohmsche Gesetz befolgt, während der an den Grenzflächen mit der metallischen Zuleitung entstehende Übergangswiderstand weit größer ist und das Ohmsche Gesetz nicht befolgt. Seine Abhängigkeit von der Stromstärke, vom Druck, mit welchen die metallischen Zuleitungen an den Kristall gepreßt werden, von der Dauer der Berührung und der Natur des Metalls der Zuleitung, schreiben Streintz und Wessely dem Auftreten von Gasschichten zu, die zwischen Metall und Kristall gelagert sind. Heißt man also w'_{12} und w''_{12} die zwei Übergangswiderstände an den beiden metallischen Zuleitungen des Kristalls in der einen Stromrichtung und analog w_{21} und w''_{21} bei Umkehr der letzteren und vernachlässigt den kleinen Eigenwiderstand des Kristalls, so ist der Übergangswiderstand in der Streintzschen Versuchsanordnung

$$w_{12} = w'_{12} + w''_{12} \text{ bzw. } w_{21} = w'_{21} + w''_{21}.$$

Die Annahme, daß dieser Widerstand durch Gasschichten bedingt wird, stützen Streintz und Wessely durch den Umstand, daß die Unipolarität im hohen Grad von der im Stromkreis wirkenden Spannung beeinflußt wird. Am Bleiglanzzylinder zwischen Messingelektroden finden sie in dem Spannungsintervall von 2 bis 12 Volt die Konstanz des Produktes UV, wo V das Ladungspotential ist. In ihrer zweiten Mitteilung[2]) nennen sie dieses Produkt Leistungspolarität und sprechen obiges Gesetz in der Form aus, daß die Leistungspolarität oberhalb 2 Volt unveränderlich ist; bewiesen ist dieser Satz für Bleiglanz und Silberglanz, doch sind die genannten Autoren der Meinung, daß er auch für andere Kristalle Geltung hat, sofern diese polar leiten. Im übrigen hat Streintz in seinen Arbeiten über die Polarität der *Al*-Zelle und der *Pt*-Zelle[1]) gleichfalls den Satz von der Konstanz der Leistungspolarität innerhalb eines bestimmten Spannungsintervalls bestätigen können.

1) Physik. Zeitschr. **12**, 845, 1911; **13**, 162, 1912; **13**, 673, 1912 u. a.

2) Physik. Zeitschr. **21**, 320, 1920.

Gerade dieser letzte Umstand legt die Vermutung nahe, ob nicht in ähnlichen Fällen eines Gleichricht- bzw. Ventileffektes die Gesetzmäßigkeiten der Streintzschen Kristall-Versuchsanordnung bzw. der elektrolytischen Zellen wiederkehren. In der Tat scheint die von Streintz und Wessely ausgesprochene Vermutung des Zutreffens des Satzes von der Leistungspolarität an allen Kontakten mit Ventileffekt zu gelten, wie aus vielen eigenen Versuchen hervorgeht. Und in analoger Weise gilt dieses Gesetz für den anodischen Effekt, den viele Metalle zeigen, wenn ihnen poröse Schichten, z. B. Tonzellen, gegen den Elektrolyten vorgelagert werden. Wenn daher die folgenden Mitteilungen gemacht werden, so geschieht dies in der Erwartung, daß obige Frage durch weit schärfere Versuchsanordnungen vielleicht beantwortet werden wird, als sie mit den im Folgenden erwähnten höchst unvollkommenen Methoden beantwortet werden konnte. Soviel aber kann mit einiger Sicherheit gesagt werden, daß die Regel von der Leistungspolarität auch bei primitivsten Kontakten mit Gleichricht- bzw. Ventileffekt gelten, wie sie z. B. beim Hörempfang gebräuchlich sind.

§ 2.

Es wurden also Kristalle in analoger Weise wie beim Hörempfang in Messingnäpfe gefaßt und mittels zweier starker, seitlicher Schrauben hinreichend fest fixiert. Gegen den Kristall wurde die Kontaktspitze oder ein anderer Kristall mit Hilfe einer Spiralfeder und Schraube derart fest angedrückt, daß die ganze Montierung gegen erhebliche Erschütterungen des Hauses bzw. des Experimentiertisches unempfindlich war, was sich am Verhalten der Stromzeiger-Lichtnadel deutlich zu erkennen gibt. Es waren demnach die zur Verwendung kommenden Drucke weit größer als in den gebräuchlichen Detektoranordnungen. Die Kristalle waren der hiesigen Mineralogischen Sammlung entnommen und wurden keiner wie immer gearteten Bearbeitung unterzogen.

Der Kontakt lag an den Polen eines Kommutators; im Stromkreis des Kontaktes lagen veränderliche Widerstände von etwa 2100 Ω im Maximum. Die Spannungen wurden durch Abzweigen von einem Präzisionswiderstand hergestellt, der Strom durch Kompensation an einem Widerstand von 10 Ohm auf etwa 10^{-6} Amp. genau gemessen. Sind die Stromstärken am Kontakt in den beiden Richtungen i_1 und i_2, wo $i_1 > i_2$ sei, so wurden die Messungen so vor-

1) Physik. Zeitschr. **22**, 141 u. 260, 1921.



Tabelle I.

Nr.	Volt = V	i_1	i_2	U	UV	
			Rotzinkerz-Stahl			
1	2 Volt	$20,1 \cdot 10^{-4}$ A.	$4,7 \cdot 10^{-4}$ A.	0,766	1,532	
2	4	20,4	5,9	0,721	2,884	
4	6	20,1	9,9	0,507	3,035	
4	8	20,1	12,7	0,364	2,912	
5	10	20,1	14,3	0,283	2,830	
6	12	20,1	15,2	0,238	2,856	
				Mittel:	2,003	
			Silizium-Stahl			
7	2 Volt	$20,2 \cdot 10^{-4}$ A.	$14,4 \cdot 10^{-4}$ A.	0,287	0,574	
8	4	20,2	16,9	0,163	0,652	
9	6	20,2	17,9	0,113	0,678	
10	8	20,2	18,6	0,079	0,632	
11	10	20,2	18,9	0,064	0,643	
				Mittel:	0,651	
			Bleiglanz-Karborund			
12	7,72 Volt	$24 \cdot 10^{-4}$ A.	$9,2 \cdot 10^{-4}$ A.	0,617	4,763	
13	10,89	24	13,5	0,437	4,759	
14	13,83	24	16,0	0,333	4,615	
15	16,86	24	17,4	0,271	4,628	
16	19,8	24	18,4	0,233	4,613	
17	22,77	24	19,0	0,208	4,736	
18	25,74	24	19,7	0,167	4,607	
				Mittel:	4,674	
			Rotzinkerz-Bleiglanz			
19	1,98 Volt	$10 \cdot 10^{-4}$ A.	$0,8 \cdot 10^{-4}$ A.	0,920	1,842	
20	3,96	10	4,0	0,600	2,376	Mittel (20–23): 2,292
21	5,94	10	6,4	0,360	2,138	
22	7,92	10	7,0	0,300	2,376	
23	9,9	10	7,7	0,230	2,277	
24	4,15	25	12,0	0,560	2,324	
25	8,12	25	16,9	0,324	2,631	Mittel (25–29): 2,552
26	10,89	25	18,9	0,244	2,657	
27	14,85	25	20,7	0,172	2,554	
28	17,82	25	21,5	0,140	2,459	
29	20,79	25	22,0	0,120	2,459	
			Chalcopyrit-Rotzinkerz			
30	2,97 Volt	$20 \cdot 10^{-4}$ A.	$0,6 \cdot 10^{-4}$ A.	0,970	2,881	
31	5,84	20	6,1	0,695	4,059	Mittel (31–35): 4,049
32	8,91	20	10,9	0,455	4,054	
33	11,88	20	13,2	0,340	4,039	
34	14,85	20	14,5	0,275	4,084	
35	17,82	20	15,5	0,225	4,010	
36	5,05	35	4,1	0,883	4,459	Mittel (36–41): 4,277
37	5,94	35	10,0	0,714	4,241	
38	6,93	35	14,4	0,588	4,074	
39	7,92	35	17,1	0,511	4,037	
40	9,9	35	20,2	0,423	4,188	
41	11,88	35	21,4	0,388	4,609	
42	13,66	35	23,4	0,320	4,371	
43	15,13	35	25,2	0,280	4,236	

genommen, daß mit Hilfe der veränderlichen Widerstände im Kontakt Stromkreis i_1 konstant gehalten wurde und stufenweise die Spannungen im Kontakt-Stromkreis erhöht wurden; dadurch sank ausnahmslos die Unipolarität $U = \frac{i_1 - i_2}{i_1}$; Streintz selbst hat diesen Vorgang bei seinen Untersuchungen über die Leistungspolarität eingehalten. Aus der beträchtlichen Anzahl von Messungen (ca. 350) an 15 verschiedenen Kontakten seien die folgenden in Tabelle I zusammengestellt.

Dabei bedeutet i_1 beim Kontakt:

Rotzinkerz-Stahl die Stromstärke in der Richtung Rotzinkerz-Stahl,

Silizium-Stahl die Stromstärke in der Richtung Silizium-Stahl,

Bleiglanz-Karborund die Stromstärke in der Richtung Bleiglanz-Karborund,

Bleiglanz-Rotzinkerz die Stromstärke in der Richtung Bleiglanz-Rotzinkerz,

Chalcopyrit-Rotzinkerz die Stromstärke in der Richtung Pyrit-Rotzinkerz.

i_2 ist dann die Stromstärke in der entgegengesetzten Richtung. Die Unipolarität U fällt mit wachsender Spannung V des Kontaktstromkreises und erscheint ihr innerhalb der angeführten Spannungsintervalle nahezu verkehrt proportional. Die Kurve UV mit den Spannungen als Abszissen steigt ziemlich rasch an, um dann in den angegebenen Intervallen der Spannungsachse nahezu parallel zu werden.

Bildet man aus den Messungen: Nr. 2 bis 6, 8 bis 11, 12 bis 18, 20 bis 23, 25 bis 29, 31 bis 35, 36 bis 43 die Mittelwerte, so betragen die Abweichungen von den angegebenen Mittelwerten der Reihe nach: 4 Proz., 3 Proz., 2 Proz., 7 Proz., 4 Proz., 1 Proz., 8 Proz. der Mittelwerte, während die Steigerung der Spannung in allen Versuchsreihen 200 bis 300 Proz. beträgt; es ist also sicher, daß UV innerhalb der in der Tabelle I erwähnten Spannungsintervalle stationär ist. Bildet man aus den Werten von UV, die Streintz bei Bleiglanz zwischen Messing angibt[1]) und an welchen er zuerst den Satz von der Leistungspolarität ausgesprochen hat, den Mittelwert, so beträgt die Abweichung von demselben im Maximum 5 Proz., liegt also innerhalb der maximalen Abweichungen der Tabelle I. Dabei konnte in unserer Versuchsanordnung festgestellt werden, daß an jeder Kontaktstelle der Kristalle, die überhaupt einen teilweisen Ventileffekt zeigte, der Satz von der Leistungspolarität innerhalb der angegebenen Grenzen mit ähnlichen Abweichungen sich bestätigte, wobei die Montierung der Kontaktstelle ohne besondere Sorgfalt und nur mit der Einschränkung getroffen sein mußte,

1) Physik. Zeitschr. 21, 49, 1920.



daß die Stromzeigerlichtnadel auf mechanische Erschütterungen des Kontaktes nicht reagierte.

§ 3.

Von vielen Autoren wird bemerkt, daß stärkere Ströme am Kontakt die Ventilwirkung verstärken, d. h. die Unipolarität U muß mit wachsender Stromstärke größer werden, wenn die Spannung am Stromkreis des Kontaktes konstant bleibt; trifft man bei der Montierung des Kontaktes eine Stelle geringer Unipolarität, so steigt diese, wenn die Stromstärken am Kontakt wachsen und die Spannung für den Kontaktstromkreis dieselbe bleibt; dieses Anwachsen der Unipolarität U geht umso langsamer vor sich, je höher die am Kontaktstromkreis tätige Spannung ist. Tabelle II gibt eine Übersicht. Von Nr. 1 bis 11, bzw. von Nr. 12 bis 20 war je eine Kontaktstelle beibehalten. Während U bei der Spannung 5,98 Volt nahezu auf seinen vierfachen Wert steigt, erreicht bei der Spannung 10,9 Volt für dieselbe Steigerung von i_1 kaum das eineinhalbfache seines Anfangswertes.

Tabelle II.

Arsenkies-Rotzinkerz.

i_1 ist der Strom von Arsenkies zu Rotzinkerz.

Nr.	V	i_1	i_2	U
1	10,9 Volt	$10 \cdot 10^{-4}$ A.	$8 \cdot 10^{-4}$ A.	0,200
2	10,9	20	15,2	0,240
3	10,9	30	21,6	0,280
4	10,9	40	28,5	0,288
5	10,9	50	35,0	0,300
6	5,98	$5 \cdot 10^{-4}$ A.	$4,4 \cdot 10^{-4}$ A.	0,120
7	5,95	10	8,1	0,190
8	5,98	15	10,5	0,300
9	5,98	20	12,7	0,365
10	5,98	25	15,6	0,376
11	5,98	29,6	16,0	0,459
12	12,9	$10 \cdot 10^{-4}$ A.	$6,2 \cdot 10^{-4}$ A.	0,380
13	12,9	20	11,4	0,430
14	12,9	30	14,8	0,506
15	12,9	40	17,4	0,565
16	12,9	50	19,5	0,601
17	24,9	20	$15 \cdot 10^{-4}$ A.	0,250
18	24,9	30	22	0,267
19	24,9	40	27,4	0,302
20	24,9	50	32,5	0,350

Auch dieses Resultat deckt sich mit dem dritten Satz in der öfters zitierten Arbeit[1]). Ob die dort erwähnte Regel von der Strompolarität auch bei diesen primitiven Kontakten erfüllt ist, soll in einer folgenden Mitteilung untersucht werden. Hier sei noch ein zweites Beispiel einer Gruppe von Ventileffekten angeführt, wo das Gesetz von der Leistungspolarität zutrifft. Bekanntlich zeigt *Cu* einen starken anodischen Ventileffekt, wenn es als Elektrode an der Außenseite einer mit einem Elektrolyten gefüllten Tonzelle befestigt wird, in welche z. B. Kohle als zweite Elektrode taucht. Nennt man i_K die Stromstärke, wenn *Cu* Kathode ist und in analoger Weise i_A, wenn es Anode ist, so steigt bei konstantem i_K mit steigender Spannung im Stromkreis der Zelle der Wert von i_A; setzt man $U = \frac{i_K - i_A}{i_K}$ und heißt die im Stromkreis wirkende Spannung V, so zeigt die Tabelle III den Anstieg von UV und seine Konstanz oberhalb ca. 100 Volt.

1) Physik. Zeitschr. **21**, 50, 1920.

Tabelle III.

Cu in *KoH*.

Nr.	Volt	i_K	i_A	U	UV
1	10	0,015 A.	0,00627 A.	0,582	5,82
2	15	0,015	0,00753	0,498	7,47
3	20	0,015	0,00816	0,456	9,12
4	25	0,015	0,00840	0,440	11,0
5	30	0,015	0,00849	0,434	13,02
6	50	0,015	0,00943	0,371	18,55
7	60	0,015	0,01010	0,326	19,56
8	80	0,015	0,01073	0,284	22,72
9	100	0,015	0,01090	0,273	**27,30**
10	120	0,015	0,01154	0,231	**27,67**
11	140	0,015	0,01210	0,193	**27,02**

Vergleichsweise sei erwähnt, daß in der zitierten Arbeit über die *Al*-Zelle[1]) bei einer Stromstärke $i_K = 0,01$ Amp. die Konstanz von UV bei etwa 120 Volt eintritt. Die Gültigkeit des Gesetzes $UV = \text{const}$ bei Ventileffekten verschiedenster Art vorausgesetzt, ließe dann den Schluß zu, daß die Vorgänge in den diese Effekte erzeugenden Schichten im wesentlichen analog sind.

1) Physik. Zeitschr. **21**, 477, 1920.

(Eingegangen 18. Februar 1926.)

Über die auflösende Kraft des Mikroskops.

Von F. Goos.

In einer Arbeit von H. Siedentopf[1]) ist eine Vorrichtung zur Steigerung des Auflösungsvermögens des Mikroskops in Form einer Spiegelanordnung in Verbindung mit zwei Spalten, ähnlich der Michelsonschen beim Fernrohr beschrieben worden.

In der Gauvereinssitzung des Gaues Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesell-

1) Zsigmondy-Festschrift (Erg.-Bd. d. Kolloid-Zeitschr. 36).



schaft am 17. Dezember 1925 in Hamburg habe ich gezeigt, daß den Spiegeln keine auflösungssteigernde Eigenschaft zukommt; und kürzlich ist von O. v. Baeyer und Ulrich Gerhardt[1]) ebenfalls diskutiert worden, daß das Auflösungsvermögen durch die gegebene Apertur des Beobachtungsobjektivs beschränkt bleibt. Da das Prinzipielle dieser Frage ohne jede Rechnung durch eine einfache Überlegung erledigt werden kann, so möge dieselbe hier kurz ausgeführt werden:

Das Mikroskopobjektiv O (Fig. 1) sei bis auf zwei Spalte A und B abgeblendet. Von einem

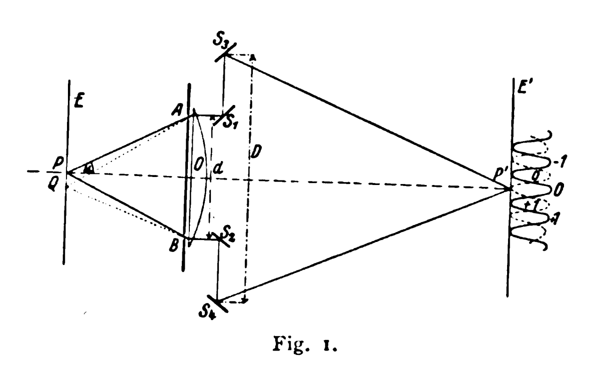


Fig. 1.

leuchtenden Punkt P auf der Achse entsteht dann über die vier ebenen Spiegel S_1, S_2, S_3, S_4 hinweg in der Bildebene E' ein Interferenzstreifensystem (in der Figur als ausgezogene Wellenlinie dargestellt), dessen otes Interferenzmaximum ebenfalls, und zwar in P' auf der Achse liegt. Ein zweiter leuchtender bei P in der Objektebene E liegender Punkt Q entferne sich allmählich von P so weit, bis das zugehörige in der Bildebene E' gelegene Interferenzstreifensystem (in der Figur als gestrichelte Linie gezeichnet) sich gegen dasjenige von P so weit verschoben hat, daß das $+1$ te von Q herrührende Intensitätsmaximum in die Mitte zwischen dem oten und $+1$ ten Maximum von P zu liegen kommt, oder was dasselbe ist, das $+1$ te Minimum von Q mit dem oten Maximum von P in der Systemachse zusammenfällt. Da die Maxima des einen Punktes also in die Lücken zwischen die Maxima der anderen Punkte fallen, ist die resultierende Lichtverteilung in der Bildebene maximal gleichmäßig, es sind kaum noch Interferenzstreifen wahrnehmbar. Aus diesem gut beobachtbaren Verschwinden läßt sich bei gegebenen Dimensionen des optischen Systems der Abstand P—Q berechnen.

Es soll jetzt die Frage entschieden werden, ob durch die Spiegel, von denen die inneren S_1 und S_2 denselben Abstand d wie die beiden Spalte A und B voneinander haben, die äußeren S_3 und S_4 den Abstand D, die auflösende Kraft des Mikroskops, die im allgemeinen von der numerischen Apertur $\sin u$ abhängt, außerdem noch im Verhältnis D/d gesteigert werden kann.

Diese Frage ist nun sofort zu beantworten:

Die eben beschriebenen zwei Interferenzsysteme waren dadurch charakterisiert, daß in der Bildebene E' das ote Maximum von P mit dem $+1$ ten Minimum von Q zusammenfällt, und zwar auf der Achse des ganzen Systems in P'. Alle Strahlen im Bildraum, ebenfalls die Lage der vier Spiegel sind symmetrisch zu dieser Achse. Die Strahlen, die zum oten Maximum von P beitragen, also mit gleicher Phase in P' anlangen, nehmen im Bildraum genau denselben Weg wie die von Q ausgehenden, die in P' mit $^1/_2$ Wellenlängen Phasenverschiebung landen; sie haben diese Phasenverschiebung bereits auf den ungleichen Weglängen QA bzw. QB erhalten, da ja die Weglängen AS_1S_3P' und BS_2S_4P' wegen der symmetrischen Anordnung identisch sind. Durch Wegnahme der vier Spiegel wird an der Symmetrie im Bildraum nichts geändert; das Charakteristische des Zusammenfallens des oten Maximums von P mit dem $+1$ ten Minimum von Q auf der Achse in P' bleibt also erhalten, d. h. die Spiegel haben keine die auflösende Kraft steigernde Eigenschaft, sie ändern nur die linearen Abstände der Maxima voneinander sowohl für P wie für Q, die Interferenzstreifen bleiben aber ebenso ineinander geschachtelt wie vorher.

Nun noch ein Wort darüber, warum die Anordnung bei Michelson in Verbindung mit dem Fernrohr Erfolg hat.

Beim Fernrohr (Fig. 2) stehen die Spiegel im Objektraum; nicht wie beim Mikroskop im

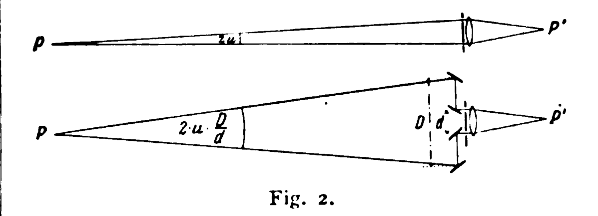


Fig. 2.

Bildraum. Sie vergrößern die beim Fernrohr allerdings sehr kleine Apertur im Verhältnis der Abstände der äußeren Spiegel zu den inneren, also im Verhältnis D/d, so daß aus der Apertur $\sin u$ ohne Spiegel die neue Apertur $\sin u \cdot D/d$ mit Spiegelanordnung wird. Die dadurch bewirkte Vergrößerung der auflösenden Kraft ist aber auch nicht unbegrenzt. Denkt man sich z. B. ein Objekt in 1 km Entfernung und beschränkt man sich auf die dem Maximalwert, nämlich 1,

1) Zeitschr. f. Phys. 35. 718, 1925.

schon sehr nahe kommende Apertur von 0,95 entsprechend einem halben Öffnungswinkel von 72°, so müßten die beiden äußeren Spiegel einen Abstand von 6 km haben, um diese Apertur zu erreichen. Eine weitere Entfernung der beiden Spiegel könnte die auflösende Kraft nur noch um weitere 5 Proz. erhöhen. Mit einem solchen, allerdings wohl praktisch kaum ausführbaren Instrument, könnte man noch Objekte von der Größe einiger Zehntausendstel Millimeter in ein Kilometer Entfernung auflösen.

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität, 19. Februar 1926.

(Eingegangen 24. Februar 1926.)

Über die Kristallstruktur der Heuslerschen Legierungen.

Von Leiv Harang.

Der Zweck dieses Aufsatzes ist, eine kurze, vorläufige Mitteilung einer Arbeit über die Struktur der Heuslerschen Legierungen zu geben. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen, und eine ausführlichere Beschreibung der Ergebnisse wird später erscheinen.

Nach der Entdeckung Heuslers, daß Legierungen von *Al-Mn-Cu* und *Sn-Mn-Cu* ferromagnetische Eigenschaften zeigen, sind zahlreiche Untersuchungen unternommen, um die magnetischen Eigenschaften in Zusammenhang mit chemischen und thermischen Vorgängen zu bringen.

Nach Preußer[1]) zeigen die Aluminium-Manganbronzen für jede Mangankonzentration ein Maximum der Magnetisierbarkeit, wenn der Aluminiumgehalt 12—13 Proz. beträgt. Daraus hat Heusler[2]) geschlossen, daß der Träger der magnetischen Eigenschaften eine komplexe Verbindung mit der Formel $(AlM_3)_x$ sei, worin M_{3x} eine isomorphe Mischung von Mangan und Kupfer sein soll.

Nach Semm[3]) zeigen die Zinn-Manganbronzen ein analoges Verhalten. Die Proben zeigen eine maximale Magnetisierbarkeit, wenn die Zusammensetzung der Formel $(SnM_3)_x$ entspricht. Gewöhnlich treten die magnetischen Eigenschaften bei Alterung stärker hervor, doch haben sie zwischen 260—320° C einen magnetischen Umwandlungspunkt.

Hier soll ein Resumé der Strukturbestimmungen der Aluminium-Manganbronzen gegeben werden, eine Untersuchung der Zinn-Manganbronzen ist zur Zeit im Gange.

Es wurden nur Proben hergestellt, deren magnetische Eigenschaften früher von anderen — besonders Preußer — untersucht waren. Die Gußnummern sind seiner Arbeit entnommen. Die Proben wurden in Stäbchen von ca. 1 mm Durchmesser gegossen, und 100 Stunden in siedendem Xylol gealtert. Die Strukturen wurden nach dem Verfahren Scherrer-Debye ermittelt, ein Röntgenrohr mit Kupferantikathode diente als Strahlenquelle.

Die wichtigsten bis jetzt gewonnenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Wie man aus der Tabelle sieht, treten drei verschiedene Gitter auf: zwei kubische, raumzentrierte mit konstanter Kantenlänge bzw. 2,975 Å und 2,903 Å, und ein kubisches, flächenzentriertes Gitter mit variabler Kantenlänge. Teils treten alle drei Gitter in den Legierungen auf, teils zwei oder nur ein Gitter. Die Aufnahmen von Guß Nummer 132 und 116, Fig. 1 sind Beispiele hierfür.

Die Intensitäten der Linien verteilen sich, als ob wir es mit einem homogenen Gitter zu tun haben.

Guß Nr.	*Al*	*Mn*	*Cu*	Raumzentriert Kantenlänge	Raumzentriert Kantenlänge	Flächenzentriert Kantenlänge	Maximalinduktion (nach Preußer)
35	5,7	27,7	66,6			3,709 Å	0 Gauß
36	9,6	29,5	60,9	2,976 Å			264
20	10,7	26,1	63,2	2,979		3,600	400,5
43	12,3	27,1	60,6	2,975	2,901 Å	3,553	422
41	14,3	25,6	60,1	2,971		3,618	402
32	14,6	26,5	59,1	2,973			430
134	16,3	26,5	58,2	2,977			183
133	14,2	19,9	65,9	2,971	2,906		259
132	13,4	18,5	68,1	2,978			274
108	16,7	17,2	68,1	2,973	2,901	3,557	65
116	15,1	12,4	72,5	2,978	2,910	3,565	96
96	16,7	12,5	70,8	2,976	2,901	3,536	36
0	15,8	10	74,2	2,971	2,901	3,552	?

1) Inaug.-Diss. Marburg 1908. — 2) Heusler u. Richarz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 61, 265, 1009. — 3) Inaug.-Diss. Marburg 1915.



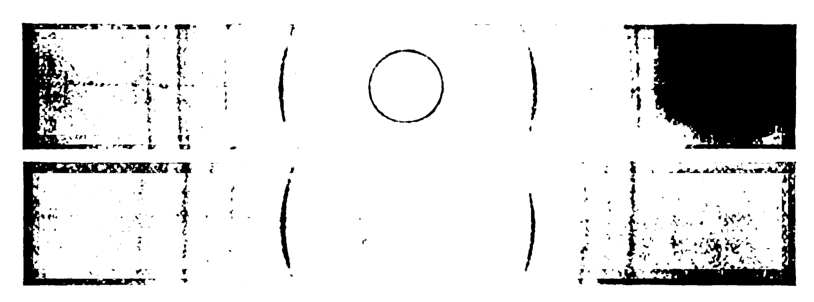


Fig. 1.

Die zwei raumzentrierten Gitter lassen sich am einfachsten so erklären:

Das raumzentrierte Gitter mit Kantenlänge 2,975 Å besteht aus einem *Cu*-Atom und einem *Mn*-Atom. Da die Atomnummer des Kupfers und des Mangans einander ziemlich nahe liegen, reflektiert das Gitter wie ein homogenes Gitter. Der Atomradius des Kupfers ist $r_{Cu} = 1{,}276$ Å (aus der Kantenlänge des Kupfergitters $d_{100} = 2{,}608$ Å berechnet), der des Mangans ist $r_{Mn} = 1{,}293$ (aus der γ-Modifikation des Mangans berechnet[1])).

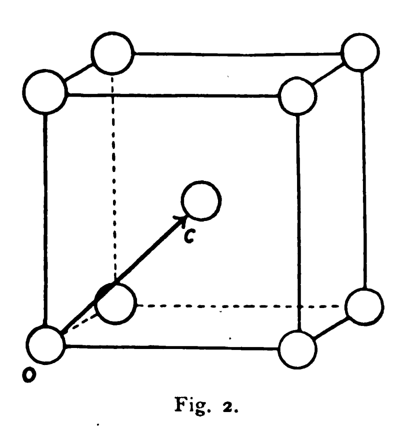


Fig. 2.

Der berechnete Wert des Zentrenabstands OC (Fig. 2) wird:

$$OC = r_{Cu} + r_{Mn} = 2{,}569 \text{ Å},$$

während der beobachtete Wert $CO_{\text{beob.}} = 2{,}576$ Å wird.

Man muß annehmen, daß das zweite raumzentrierte Gitter aus zwei Kupferatomen besteht. Der beobachtete Wert von OC wird hier $OC_{\text{beob.}} = 2{,}515$ Å, während die Berechnung aus den Atomradien $OC = 2r_{Cu} = 2{,}551$ gibt. Obwohl Kupfer den kleinsten Atomradius der Komponenten besitzt, gibt die Berechnung aus den Atomradien für OC einen noch zu großen Wert.

1) Westgren u. Phragmén, Zeitschr. f. Phys. 33, 777, 1925.

Das kubische flächenzentrierte Gitter mit variabler Kantenlänge ist nicht leicht zu deuten. Es liege nahe, anzunehmen, daß dieses Gitter von einer Art von Mischkristallen herstamme. Wie man aber aus der Tabelle sieht, nimmt die Kantenlänge mit wachsendem Aluminiumgehalt ab. Da aber Aluminium den größten Atomradius besitzt, ist es auch schwer, sich das Gitter als ein gewöhnliches Mischkristallgitter zu denken. Die einzige Möglichkeit ist, daß Aluminium hier mit einem kleineren Atomradius auftritt und beim Eintritt ins Gitter dieses zusammenzieht.

Wie man auch aus der Tabelle sieht, gibt es keinen einfachen Zusammenhang zwischen der Magnetisierbarkeit und dem Vorkommen der verschiedenen Gitter. Das einzige Gitter, das in allen magnetisierbaren Proben vorkommt, ist das raumzentrierte Gitter mit Kantenlänge 2,975 Å, es liegt deshalb nahe, diesem Gitter die magnetischen Eigenschaften zuzuschreiben — falls man überhaupt einem einzelnen Gitter dies zuschreiben kann.

Am Schlusse möchte ich hier Herrn Professor L. Vegard, der mir die Anregung zu dieser Untersuchung gegeben hat, und der mich auch sonst in vorzüglichster Weise unterstützt hat, meinen besten Dank aussprechen.

Oslo, Physikalisches Institut, Januar 1926.

(Eingegangen 11. Februar 1926.)

Über den Radiumgehalt der Thermen von Gastein und Karlsbad.

Von Heinrich Mache und Felix Kraus.

Während im Laufe der letzten Jahre der Radongehalt fast aller irgendwie bemerkenswerten Quellen gemessen wurde, sind Bestimmungen des Gehaltes an Radium nur selten vorgenommen worden, obwohl sie kaum geringeres Interesse beanspruchen können und zur Kennzeichnung der Radioaktivität einer Quelle

unentbehrlich sind. Dabei sind solche Messungen kaum schwieriger auszuführen als die des Emanationsgehaltes, sofern man sich nur entschließt, die Messungen nicht mit transportablen Instrumenten an Ort und Stelle selbst, sondern mit einem empfindlichen Elektrometer im Laboratorium vorzunehmen.

Die folgende Zusammenstellung gibt den Radiumgehalt der wichtigsten Quellen von Gastein und Karlsbad in Billionstel Gramm pro Liter. Die Gasteiner Quellen wurden im Oktober 1920, die Karlsbader im Juni 1925 gemessen. Die Apparatur und das Meßverfahren waren in beiden Fällen die gleichen, wie sie an anderem Orte bereits ausführlich beschrieben wurden[1]).

I. Gastein.

Franz-Josephs-Stollen, hintere Quelle	25,6	40,8° C
„ vordere „	12,6	45,1
„ vorderste „	4,3	40,3
Rudolfstollen, linke Quelle . .	154	47,3
„ rechte „ . .	10,7	47,1
Wasserfallquelle	0,2	37,0
Chirurgen-(Lainer-)Quelle, linke Quelle	21,0	47,0
Chirurgen-(Lainer-)Quelle, rechte Quelle	5,7	47,3
Doktorquelle	8,6	44,4
Elisabethstollen, Hauptquelle . .	6,3	46,7
„ Nordquelle . .	142	44,3
„ Südquelle . .	5,0	46,1
Reissacherstollen, linke Quelle .	0,8	40,1
„ Mischwasser .	1,7	41,3
Grabenbäckerquelle	1,2	36,2

II. Karlsbad.

Sprudel	48,6	72,0° C
Schloßbrunnen	46,7	60,2
Rosenquelle	34,7	43,5
Neubrunnen	35,3	48,7
Mühlbrunnen	43,8	50,6
Marktbrunnen	52,3	52,0
Kurhausquelle	43,6	63,4
Karl IV.-Quelle	52,0	53,9
Felsenquelle	43,4	55,5
Bernhardsbrunnen . . .	53,9	57,1

Kolhörster hat im Jahre 1912 für den Radiumgehalt des Karlsbader Sprudels 97 Billionstel Gramm/Liter erhalten[2]), das Doppelte des jetzt gemessenen Wertes. Der gleiche Autor untersuchte auch noch den Radiumgehalt der linken Chirurgen-(Lainer-)Quelle in Gastein und fand ihn gleich 19 Billionstel Gramm/Liter in guter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert. Daß in Gastein der Radiumgehalt der Quellen sich mit der Zeit nicht oder nicht viel ändert, beweisen auch die Messungen des Radiumgehaltes der Elisabeth-Hauptquelle und der linken Quelle im Rudolfstollen aus dem Frühjahr 1913. Die damals gefundenen Werte 7,1 und 142 weichen von den hier gegebenen nicht wesentlich ab. Es fällt schwer, anzunehmen, daß in Karlsbad der Radiumgehalt des Sprudels seit 1912 tatsächlich auf die Hälfte gesunken sein sollte, um so mehr, als der Unterschied im Radiumgehalt der einzelnen Quellen dort auffallend gering ist, also wohl angenommen werden müßte, daß diese Veränderung alle Quellen betroffen hat. Weit eher wäre in Gastein mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich der Radiumgehalt einzelner Quellen mit der Zeit verändert, da er dort in unmittelbar nebeneinander ausbrechenden Quelladern ganz verschiedene Werte hat und offenbar, ebenso wie die Emanation, mit dem hochaktiven, lockeren Schlamm zusammenhängt, der sich im Ausgang der Quellenspalten mehr oder weniger vollständig absetzt.

Es sei noch bemerkt, daß die obigen Ergebnisse die Anschauung stützen, nach welcher die Thermen von Karlsbad einer gemeinsamen Urquelle entstammen, während die von Gastein den größten Teil ihrer Wärme erst kurz vor dem Austritt durch aus großen Tiefen aufsteigenden und in den wasserführenden Schichten kondensierenden Dampf erhalten. Das ganz verschiedene Verhalten regt jedenfalls dazu an, derartige Messungen auch in anderen Thermalgebieten auszuführen.

Wien, I. Physik. Inst. d. techn. Hochschule.

(Eingegangen 24. Februar 1926.)

1) Wien. Ber. 123, 325, 1914.
2) Verh. d. Deutsch. Physikal. Ges. 14, 356, 1912.

Über die Dielektrizitätskonstante von Elektrolytlösungen.

Von H. Sack.

Wenn wir die D.K. einer Lösung kleiner Konzentration berechnen wollen, so ist wohl die einfachste Annahme, die Moleküle des gelösten Stoffes seien Kugeln von der D.K. D_1 und vom Radius ϱ. Befinden sich n solcher Moleküle in 1 cm³ des Lösungsmittels von der D.K. D_0, so wird die D.K. der Lösung, falls $D_0 >> D_1$

$$D = D_0 \left[1 - \frac{D_0 - D_1}{D_0} \cdot n \cdot \frac{4\pi}{3} \varrho^3\right].$$

Nach eigenen Messungen an wässerigen Zuckerlösungen würde sich nach dieser Formel ein

Radius von 3 Å ergeben, was ungefähr der Erwartung für die Größe des Moleküls entspricht. Anders verhält es sich jedoch bei wässerigen Elektrolytlösungen. Nach Messungen an KCl von Walden und Ulich würde ein Radius von 15,7 Å, nach eigenen Messungen ein solcher von 11 Å anzunehmen sein, also Werte, die mit den wirklichen Ionenradien nicht zu vergleichen sind. Für diese Diskrepanz ist schon öfters die Ladung des Ions verantwortlich gemacht worden, und zwar wurde folgendermaßen überlegt: Bekanntlich besitzt das Wassermolekül einen elektrischen Dipol. In den sehr starken Feldern in der Nähe des Ions werden diese Dipole fast vollständig gerichtet und folgen einem kleinen äußeren Felde kaum mehr. Dadurch wird die D.K. für dieses äußere Feld nur noch angenähert den optischen Wert haben. Die Messungen würden nun besagen, daß innerhalb einer Kugel vom oben erwähnten Radius die Dipole vollständig gerichtet sind. Eine genauere Berechnung dieser „Sättigungssphäre" auf Grund des Richtungseffektes in ionialen Feldern ist meines Wissens noch nicht gegeben worden. Im Folgenden soll dies versucht werden.

Betrachten wir also eine punktförmige Ladung e in einer Dipolsubstanz. In einem beliebigen Punkte wird von dieser Ladung her eine dielektrische Verschiebung $\mathfrak{D}$ und eine Feldstärke $\mathfrak{E}$ herrschen, die durch folgende Beziehung verknüpft sind

$$\mathfrak{D} = \varepsilon \cdot \mathfrak{E}.$$

Dabei ist ε nur vom Absolutwert der Feldstärke, nicht von ihrer Richtung abhängig. Legen wir nun in radialer Richtung ein kleines Feld $d\mathfrak{E}$, so wird nur der absolute Wert von $\mathfrak{E}$ geändert, und es entspricht dem ein Zuwachs von $\mathfrak{D}$ um $d\mathfrak{D}$, der aus dieser Gleichung zu berechnen ist, indem man statt der Vektoren ihre Absolutwerte setzt. Die D.K. für ein solches äußeres Feld wird dann

$$D_r = \frac{d\mathfrak{D}}{d\mathfrak{E}}.$$

Für ein Feld in tangentialer (senkrecht zur radialen) Richtung wird die Größe von $\mathfrak{E}$ nicht geändert, $\mathfrak{E}$ wird nur um einen kleinen Winkel gedreht. Das zugehörige $d\mathfrak{D}$ wird nun $d\mathfrak{D} = \varepsilon\, d\mathfrak{E}$. Daraus folgt die D.K. für ein tangentiales Feld

$$D_\vartheta = \frac{d\mathfrak{D}}{d\mathfrak{E}} = \varepsilon = \frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{E}}.$$

Das Medium um das Ion herum verhält sich kristallinisch mit zwei verschiedenen D.K. in radialer und tangentialer Richtung. Wir können nun berechnen, wie der Potentialverlauf eines äußeren homogenen Feldes durch ein solches Ion und seine Umgebung gestört wird. Die Gleichung

$$\operatorname{div} \mathfrak{D} = 0$$

liefert uns eine Differentialgleichung zur Bestimmung des Potentials φ

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 D_r \frac{\partial \varphi}{\partial r}\right) + \frac{D_\vartheta}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta}\right) = 0.$$

Wir denken uns das Ion als eine Kugel vom Radius a, behaftet mit einer D.K. D_1. Wir zerlegen das Potential in eines im Innern dieser Kugel φ_i und in ein äußeres φ_a und machen die Ansätze

$$\varphi_i = -X_i r \cos\vartheta,$$
$$\varphi_a = -X r \cos\vartheta + \mu R \cos\vartheta.$$

R muß dann der folgenden Differentialgleichung genügen

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 D_r \frac{dR}{dr}\right) - 2 D_\vartheta R =$$
$$= \frac{X}{\mu}\left[\frac{d}{dr}(r^2 D_r) - 2 D_\vartheta r\right].$$

X ist das ungestörte äußere Feld, X_i und μ berechnen sich aus den Grenzbedingungen an der Ionenoberfläche, die verlangen, daß die Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung und die Tangentialkomponente der Feldstärke die Grenzfläche stetig durchsetzen.

Ist das Potential so bestimmt, so gelangen wir auf folgende Art zur D.K. der Lösung: Ich kann in jedem Punkte die Feldstärke in tangentialer und radialer Richtung berechnen:

$$\mathfrak{E}_r = -\frac{\partial \varphi}{dr}, \quad \mathfrak{E}_\vartheta = -\frac{1}{r}\frac{\partial \varphi}{d\vartheta}.$$

Daraus folgt die dielektrische Verschiebung

$$\mathfrak{D}_r = D_r \cdot \mathfrak{E}_r, \quad \mathfrak{D}_\vartheta = D_\vartheta \mathfrak{E}_\vartheta$$

und die Polarisationen

$$4\pi \mathfrak{P}_r = \mathfrak{D}_r - \mathfrak{E}_r, \quad 4\pi \mathfrak{P}_\vartheta = \mathfrak{D}_\vartheta - \mathfrak{E}_\vartheta.$$

Wir nehmen nun die Komponenten der Polarisationen in Richtung des äußeren Feldes und integrieren sie über eine Kugel vom Radius R, außerhalb welcher der Einfluß des Ions verschwindet. So erhalten wir die Polarisation dieser Kugel; sie sei mit $\mathfrak{P}_R$ bezeichnet. Um die Polarisation eines cm^3 der Lösung zu erhalten, haben wir vorerst von der Polarisation eines cm^3 des reinen Lösungsmittels den Anteil von n Kugeln vom Radius R zu subtrahieren und ihn zu ersetzen durch die oben berechnete Polarisation. Ist D_0 die D.K. des Lösungsmittels, so beträgt die Polarisation eines cm^3 $\frac{1}{4\pi}(D_0 - 1) X$ und die Polarisation eines cm^3 der Lösung wird

$$4\pi \mathfrak{P} = (D_0 - 1) X - (D_0 - 1) X \cdot \frac{4\pi}{3} R^3 + n \cdot \mathfrak{P}_R.$$

Daraus folgt die D.K. der Lösung, indem nach Definition

$$D = \frac{\mathfrak{D}}{X} \quad (\mathfrak{D} = \text{makroskopisch beobachtbare dielektrische Verschiebung})$$

und nach der Berechnung

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P}.$$

Führt man diese Rechnungen aus, so folgt

$$D = D_0 - n\frac{4\pi}{3}a^3\left[2D_0 - D_r^a - 1 - (D_1 - 1)\frac{X_i}{X} - (2D_0 + 1)\frac{\mu}{a^3 X} - \frac{\mu}{X}\left(D_r^a\left(\frac{dR}{dr}\right)_a - \frac{R_a}{a}\right)\right],$$

wobei der Index a darauf hinweist, daß die betreffenden Werte für $r = a$ zu nehmen sind.

Es bleibt nur noch übrig, die Differentialgleichung für R zu integrieren, und seine Werte an der Ionenoberfläche zu bestimmen. Dazu müssen D_r und D_ϑ bekannt sein. Nehmen wir eine regelmäßige Verteilung der Wassermoleküle an, und vernachlässigen wir die gegenseitige Wirkung der Dipole aufeinander, so können wir nach Debye $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{E}$ in Parameterform mit der inneren Feldstärke K als Parameter darstellen:

$$\mathfrak{E} = K - \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P},$$

$$\mathfrak{D} = K + 2\cdot\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}.$$

Die Polarisation ist bestimmt durch

$$\mathfrak{P} = \alpha K + n_0\mu\left[\operatorname{Cotgh}(x) - \frac{1}{x}\right], \quad x = \frac{\mu K}{kT},$$

n_0 = Zahl der Dipole pro cm³, μ Moment des Dipols, α optische Polarisierbarkeit.)

Berücksichtigen wir noch, daß

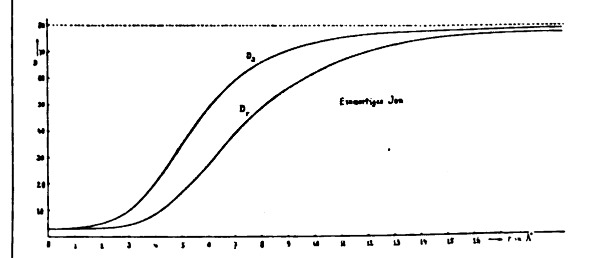
$$\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{r^2},$$

so sind durch diese Gleichungen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ und damit D_r und D_ϑ als Funktionen von r bestimmt. Am einfachsten wird man nun D_r und D_ϑ aufzeichnen und die Differentialgleichung graphisch oder mittels einer analytischen Näherungsmethode integrieren. In der beigegebenen Figur sind D_r und D_ϑ aufgetragen unter der Annahme, daß der optische Wert der D.K. des Wassers 3 ist.

Die D.K. einer wässerigen ein-einwertigen Salzlösung ergibt sich dann zu

$$D = 80\,[1 - 3{,}0\,\gamma],$$

wenn γ die Konzentration in Mol pro Liter. Deuten wir dies Resultat in dem am Anfange gegebenen Sinne um, so würde sich daraus eine „Sättigungssphäre" von 8,6 Å Radius ergeben. Unter Annahme eines optischen Wertes von 2 erhält man eine solche von 9,1 Å. Unter Berücksichtigung der Vereinfachungen, die wir vorgenommen haben, und der noch einigermaßen ungenauen experimentellen Bestimmungen der D.K. von Elektrolytlösungen, dürfte dieses Resultat der Beobachtung entsprechen. Es ist auch von Interesse, zu bemerken, daß die Rechnung einen von der wirklichen Größe der Ionen unabhängigen Wert liefert. Das gegebene Resultat ist gültig für Ionenradien von 1 bis 3,5 Å.



Überschlagsrechnungen zeigen, daß analoge Rechnungen für nicht wässerige Lösungen ebenfalls den Beobachtungen ungefähr gerecht werden.

Die genauen Rechnungen sowie weitere experimentelle Bestimmungen von D.K. sollen in Bälde folgen. Die Arbeit wurde ausgeführt unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Debye im Physikalischen Institut der Eidg.-Techn. Hochschule.

Zürich, im Februar 1926.

(Eingegangen 22. Februar 1926.)

Das Gravitationsfeld einer geladenen Ebene.

Von S. C. Kar.

Der Zweck dieser Mitteilung ist, eine strenge Lösung der Einsteinschen Gravitationsgleichungen in dem Fall anzugeben, wo das Feld von einer unendlichen, materiellen, von Elektrizität geladenen Ebene erzeugt wird. Die entsprechende Lösung für eine ungeladene Ebene ist schon in einer von Herrn Levi-Civita[1]) gegebenen Formel enthalten und lautet

$$d\sigma^2 = \alpha x_1 dx_0^2 - \beta\frac{dx_1^2}{x_1^5} - \frac{1}{x_1^2}\left(dx_2^2 + dx_3^2\right).$$

1) Reale Accademia dei Lincei 27, 240, 1918.

Wir gehen von einer analogen Form für $d\sigma$ aus, und zwar setzen wir

$$d\sigma^2 = f^2 dx_0^2 - dx_1^2 - s^2(dx_2^2 + dx_3^2),$$

wo f und s Funktionen nur von x_1 sind. Diese Form läßt sich übrigens, abgesehen von einer leichten Transformation, allein aus Symmetriegründen rechtfertigen.

Wenn man

$$f^2 = g_{00}, \quad -1 = g_{11}, \quad -s^2 = g_{22} = g_{33}$$

setzt, bekommt man leicht

$$\begin{Bmatrix}10\\0\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}01\\0\end{Bmatrix} = \frac{f'}{f}; \quad \begin{Bmatrix}00\\1\end{Bmatrix} = ff';$$

$$\begin{Bmatrix}22\\1\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}33\\1\end{Bmatrix} = -ss';$$

$$\begin{Bmatrix}12\\2\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}21\\2\end{Bmatrix} = \frac{s'}{s}; \quad \begin{Bmatrix}13\\3\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}31\\3\end{Bmatrix} = \frac{s'}{s};$$

wo der Strich Differentiation nach x_1 bedeutet. Die anderen Christoffelschen Symbole werden gleich Null. Daraus bekommt man für die nicht-verschwindenden Komponenten des Riemann-Christoffelschen Tensors die folgenden Ausdrücke

$$R_{00} = -ff'' - ff' \cdot \frac{2s'}{s}; \quad R_{11} = \frac{f''}{f} + \frac{2s''}{s};$$

$$R_{22} = R_{33} = ss'' + s'^2 + ss' \cdot \frac{f'}{f}.$$

Wenn man nun die elektromagnetischen Potentiale $= \Phi_0, \Phi_1, \Phi_2, \Phi_3$ setzt, wird, weil das betrachtete Feld rein elektrostatisch ist,

$$\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0$$

und Φ_0 eine Funktion nur von x_1. Damit werden die nicht verschwindenden kovarianten Komponenten des Feldes

$$F_{01} = -F_{10} = \Phi_0' \left(\text{wo } \Phi_0' = \frac{\partial \Phi_0}{\partial x_1} \text{ ist}\right).$$

Also wird

$$F^{01} = -F^{10} = g^{00} g^{11} F_{01} = -\frac{\Phi_0'}{f^2}.$$

Die Bedingung dafür, daß keine elektrische Ladung und kein Strom im freien Raum auftritt, wird durch die Maxwellsche Gleichung ausgedrückt

$$\frac{d}{dx_1}(F^{01}) = 0 = \frac{d}{dx_1}(F^{01}\sqrt{-g}),$$

wo F^{01} die kontravariante Felddichte bedeutet. Also durch Integration wird $\Phi_0' = \frac{\varepsilon f}{s^2}$, wo ε eine Konstante ist, die sich auf die Ladung bezieht.

Nun ist der gemischte elektromagnetische Energietensor $E_\mu^\nu = -F^{\nu\alpha}F_{\mu\alpha} + \frac{1}{4}g_\mu^\nu F^{\alpha\beta}F_{\alpha\beta}$. Hieraus bekommt man

$$E_1^1 = -E_2^2 = -E_3^3 = E_0^0 = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{s^4};$$

$$E_\mu^\nu = 0 \text{ für } \nu \neq \mu.$$

Da die Gravitationsgleichungen für den freien Raum wie $R_{\mu\nu} = -8\pi E_{\mu\nu}$ (1) lauten, bekommt man die folgenden drei Gleichungen

$$-ff'' - ff' \cdot \frac{2s'}{3} = -8\pi g_{00} E_0^0 = -4\pi\varepsilon^2 \frac{f^2}{s^4}, \tag{1}$$

$$\frac{f''}{f} + \frac{2s''}{s} = -8\pi g_{11} E_1^1 = 4\pi\varepsilon^2 \cdot \frac{1}{s^4}, \tag{2}$$

$$ss'' + s'^2 + ss' \cdot \frac{f'}{f} = -8\pi g_{22} E_2^2 = -4\pi\varepsilon^2 \frac{1}{s^2}. \tag{3}$$

Aus Gl. (1) und (2) erhält man das Integral $f = Bs'$, wo B eine Integrationskonstante ist. Wenn f in Gl. (2) und (3) durch Bs' ersetzt wird, erhält man bzw.

$$\text{(a)} \quad \frac{s'''}{s'} + \frac{2s''}{s} = 4\pi\varepsilon^2 \cdot \frac{1}{s^4}$$

und

$$\text{(b)} \quad 2s''s + s'^2 = -4\pi\varepsilon^2 \frac{1}{s^2},$$

von denen die erste Gleichung in der zweiten enthalten ist. Die letztere liefert das Integral

$$s'^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{s^2} + \frac{c}{s},$$

wo c eine Integrationskonstante ist.

Die Maßbestimmungsformel kommt also nun in der folgenden Form heraus

$$d\sigma^2 = B^2\left(\frac{4\pi\varepsilon^2}{s^2} + \frac{c}{s}\right)dx_0^2 - \frac{ds^2}{\frac{4\pi\varepsilon^2}{s^2} + \frac{c}{s}} - s^2(dx_2^2 + dx_3^2),$$

$$= B^2(4\pi\varepsilon^2 y^2 + cy)\,dx_0^2 - \frac{dy^2}{y^4(4\pi\varepsilon^2 y^2 + cy)} - \frac{1}{y^2}(dx_2^2 + dx_3^2),$$

wenn man $y = \frac{1}{s}$ setzt.

Die letztere Form muß nun als die strenge Lösung der Einsteinschen Gleichungen im vorliegenden Fall gelten, weil sie, wenn man ε (also die Ladung) gleich Null setzt, in die Levi-Civitasche Form übergeht. Weitere Be-

1) Die Schreibweise ist die von Eddington benutzte; siehe The Mathematical Theory of Relativity von Eddington, p. 184.



stätigung findet man darin, daß das elektrostatische Potential, das aus der Gleichung

$$\Phi_0' = \frac{\varepsilon f}{s^2} = \frac{\varepsilon B s'}{s^2}$$

zu entnehmen ist, die gewöhnliche Gestalt, nämlich $\Phi_0 = -\varepsilon B y +$ konst. annimmt, wenn man es in jenen Koordinaten ausdrückt.

(Eingegangen 17. Februar 1926.)

Elastizität und Schmelzpunkt.

Von Jas. P. Andrews.

W. Widder hat in seinem in dieser Zeitschrift erschienenen Aufsatz[1]) versucht, eine Beziehung zwischen den Elastizitätsmoduln und den Schmelzpunkten einiger Metalle festzustellen. Diese Frage habe auch ich behandelt[2]), und meine Schlüsse werden vielleicht interessieren. Herr Widder zeigt, daß für Eisen, Kupfer und Aluminium, die Kurve, die aus Elastizitätsmodul als Ordinate und Temperatur als Abszisse gebildet wird (und die Herr Widder als linear annimmt), wenn sie bis auf den Punkt $E = 0$ fortgesetzt wird, die Temperaturachse im Schmelzpunkte schneidet. Diese sehr einfache Beziehung, die man mit der Formel $E_t = c(\tau - T)$ oder, in absoluten Temperaturen,

$$E_T = E_0\left(1 - \frac{T}{T_0}\right)$$

beschreiben kann, worin t die Celsiustemperatur, und T_0 der absolute Schmelzpunkt ist, hat Herr Widder aus Untersuchungen über etwas enge Temperaturbereiche hergeleitet. Zwei in Deutschland arbeitende Forscher, K. R. Koch und R. Dieterle[3]) haben im Jahre 1922, mit sorgfältigen Anordnungen, die Elastizität vieler Metalle und Legierungen, bis auf hohe Temperaturen bestimmt. Ihre Arbeit, mit jenen von Harrison, Dodge, Andrews u. a. vereinigt, hat uns gelehrt, wie sich die Elastizitätsmoduln von gewöhnlichen Temperaturen bis auf Temperaturen in der Nähe der Schmelzpunkte ändern. Mit den Resultaten Cl. Schaefers u. a. bei niedrigen Temperaturen haben wir gegenwärtig eine Kenntnis über den ganzen Temperaturbereich. Wenn diese Versuche in die Erörterung einbezogen werden, wird es klar, daß das Elastizitätstemperaturbild zweiteilig ist; zunächst, bis auf eine absolute Temperatur von nahezu der Hälfte des Schmelzpunktes, ein linearer Teil, in dem die Variation ganz klein ist. Über diesen Temperaturbereich kann man die Formel

$$E_T = E_0(1 - b_1 T)$$

anwenden. In meiner Arbeit habe ich

$$E_T = E_0 e^{-b_1 T}$$

der Bequemlichkeit wegen geschrieben, worin b_1 sehr klein ist. Der zweite Teil der Kurve ist nicht linear, sondern exponential, d. h. man muß nun eine Formel des Typus $E'_T = E'_0 e^{-b_2 T}$ anwenden, worin b_2 eine nicht sehr kleine Konstante ist. Die Elastizität nimmt in diesem Bereich ganz schnell ab.

Die Elastizitätsmoduln für Metalle, die niedrige Schmelzpunkte haben, werden auf dem zweiten Teil der Kurve liegen bei gewöhnlichen und auch bei niedrigen Temperaturen. Einige Metalle, die mit der Widderschen Regel nicht übereinstimmen, gehören vielleicht zu dieser Gruppe. Man muß allerdings sagen, die neueren Resultate für Aluminium und Eisen stimmen mit seiner Regel nicht überein. Ich habe die Widdersche Methode benutzt, um die Schmelzpunkte von einigen Metallen nach diesen neueren Untersuchungen zu berechnen, und die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse.

Stoff	Schmelzpunkt
Cu	2788° C (Schaefer)
Al	490 „
Fe	4464 „
Pt	10000 (circa)
W	14000 „

Aus meiner Berechnung folgt eine bessere Beziehung,

$$E_T = \frac{E}{V^x} e^{-b\frac{T}{T_0}},$$

worin V das Atomvolumen, x eine Konstante (1,6 für den ersten Teil der Kurve, 2,3 für den zweiten), b eine andere Konstante ist. Für irgend ein Metall ist V^x konstant, und

$$E_T = E_0 e^{-b\frac{T}{T_0}}, \quad = E_0\left(1 - b\frac{T}{T_0}\right)$$

nahezu,

$$\left(\text{vgl. } E = E_0\left(1 - \frac{T}{T_0}\right)\right),$$

b ist nun eine kleine Konstante.

W. Sutherland hat eine solche Gleichung aufgestellt; es ist

$$E = E_0\left(1 - 0{,}823\frac{T}{T_0}\right).$$

Ich habe auf diese Weise eine geringere Abnahme der Elastizität mit zunehmender Temperatur gefunden, als Herr Widder.

1) W. Widder, Physik. Zeitschr. **26**, 618, 1925.
2) J. P. Andrews, Phil. Mag. Okt. 1925.
3) K. R. Koch u. R. Dieterle, Ann. d. Phys. **68**, 441, 1922; C. Schaefer, D. Physik. Ver. **2**, 122, 1900; Ann. d. Phys. **5**, 230, 1901; **9**, 670, 1902.

In meinem Aufsatz habe ich auch noch andere Beziehungen erwähnt; eine zwischen den Temperaturkoeffizienten der Elastizitätsmoduln und den Schmelzpunkten; eine andere zwischen den Schmelzpunkten und den Atomvolumen; endlich eine zwischen Atomvolumen und Linearausdehnungskoeffizienten. Diese letzte ist (wie ich vorgeschlagen habe) $\alpha = 8{,}11 \times 10^{-7} \cdot V^{1{,}35}$.

Es bleibt übrig zu bemerken, daß ich die Arbeit von Herrn Widder mit großem Interesse gelesen habe.

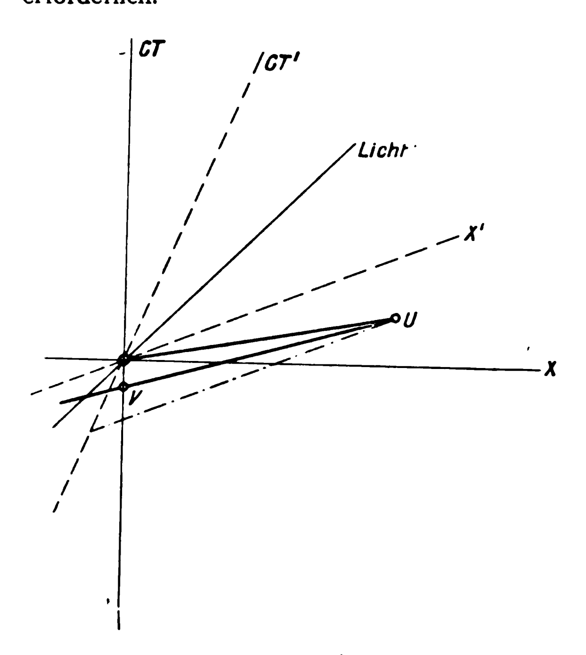
East London College, University of London.

(Eingegangen 4. Februar 1926.)

Bemerkung zu meiner Arbeit „Über das spezielle Relativitätsprinzip und die Grenzgeschwindigkeit“ [1])

Von R. Bass.

Zur Klarstellung des auf S. 78 der obenerwähnten Arbeit angeführten Gedankenexperimentes scheint noch eine ergänzende Bemerkung erforderlich.



Die hinreichenden Voraussetzungen dafür, daß die Antwort auf ein mit Überlichtgeschwindigkeit ausgesendetes Signal schon vor seiner Absendung eintrifft, wären folgende: 1. Der Ausgangsort O und der Umkehrpunkt U (im zitierten Beispiel Erde und Neptun) müssen eine Relativgeschwindigkeit v in der Signalrichtung haben. 2. Der Beobachter in O gibt ein Signal, das in bezug auf ein gegenüber O ruhendes System K die Geschwindigkeit $w \geqq \frac{2c^2}{v}$ hat, und ebenso sendet auch der Beobachter in U ein Signal sofort zurück, das in einem gegenüber U ruhenden System K' eine Geschwindigkeit $|w| \geqq \frac{2c^2}{v}$ hat $(v > O)$.

Die Verhältnisse lassen sich durch Verwendung der bekannten Minkowskischen Figur anschaulich machen (vgl. Figur). Die Weltlinien der hin- und rücklaufenden Signale sind durch OUV gegeben. Das hinlaufende Signal OU geht von K aus betrachtet mit Übergeschwindigkeit in die Zukunft, von K' aus betrachtet läuft es dagegen in die Vergangenheit. Das rücklaufende Signal UV dagegen bewegt sich von K' aus beurteilt mit Überlichtgeschwindigkeit in die Zukunft und von K aus beurteilt in die Vergangenheit. Wenn $w \geqq \frac{2c^2}{v}$ ist, hat dies zur Folge, daß das Signal in $x = O$ früher anlangt, als die Aussendung von dort erfolgte, da der Weltpunkt V vor O liegt.

1) Diese Zeitschr. 27, 74, 1926.

(Eingegangen 6. März 1926.)

Bemerkung zur Arbeit: H. Seemann, Ein Röntgenspektrograph mit absoluter Nullpunktsbestimmung ohne Teilkreis [1]).

Von Manne Siegbahn.

In dem zitierten Referat eines Vortrages von Herrn Seemann finden sich neben der Beschreibung einiger von Herrn Seemann vorgeschlagener Spektrometerausführungen auch einige kritische Bemerkungen zum „Bragg-Siegbahnschen“ Vakuumspektrographen [2]). Hierzu möchte ich ausdrücklich bemerken, daß die von Herrn Seemann kritisierte Meßmethode nichts mit der meinigen zu tun hat. Die Darlegungen Herrn Seemanns beziehen sich auf ein Meßverfahren, das, soweit mir bekannt ist, niemals für Präzisionsmessungen benutzt worden ist, eine Eigenschaft, die die kritisierte Methode mit den von Herrn Seemann neu angegebenen Ausführungen gemeinsam hat.

1) Diese Zeitschrift 27, 10, 1926.
2) Seite 11, Spalte 2.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1926.

(Eingegangen 22. Februar 1926.)

BESPRECHUNGEN.

R. Meyer, Haloerscheinungen. Theoretische Beiträge zur meteorologischen Optik. Abhandlungen des Herderinstitutes zu Riga. Erster Band Nr. 5. Gr. 8. 79 S. m. 1 Figur. Riga, G. Löffler. 1925.

Neben einer kritischen Betrachtung früherer Arbeiten enthält die Abhandlung in jedem ihrer drei Hauptabschnitte (Statistisches, Fallbewegung der atmosphärischen Eiskristalle, Untersonnen und Lichtsäulen) interessante theoretische Untersuchungen des Verfassers. Genannt sei nur die an einer Bearbeitung von etwa 1000 Halobeobachtungen gezeigte Nützlichkeit der vom Verfasser vorgeschlagenen, rein statistisch festgelegten Begriffe der Selbständigkeit einer Haloform, der Abhängigkeit und der Verwandtschaft zweier Formen; die auf Grund einer Untersuchung von R. Gans über die Fallbewegung von Platten und Stäben gewonnenen Resultate über die Fallstellung von Eiskristallen und ihre Bedeutung für die Entstehung verschiedener Haloformen; die Pendelung von Kristallen; Berechnung der Untersonnen und Lichtsäulen höherer Ordnung. Ein umfangreiches Literaturverzeichnis beschließt die anregende Abhandlung. W. Milch.

R. v. Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik. Erster mathematischer Teil. 686 S. mit 76 Abb. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1925. Geh. M. 40.—, geb. M. 44.—.

Unter Mitarbeit einer Reihe bekannter Mathematiker (Bieberbach, Caratheodory, Courant, Löwner, Rademacher, Rothe, Szegö und Herausgeber) sind die allbekannten partiellen Differentialgleichungen von Riemann-Weber nun in sehr erweiterter Form neu erstanden; zunächst in einem ersten mathematischen Teil, dem hoffentlich bald unter Leitung von Ph. Frank der zweite physikalische Teil folgen wird. Wie an einen alten Bekannten, der ganz neu und modern gekleidet uns begegnet, müssen wir uns auch an den guten alten Riemann-Weber in dieser neuen Form erst etwas gewöhnen, ehe er uns ebenso vertraut wird wie früher. Auf den ungemein reichhaltigen Inhalt dieses ersten, die mathematischen Hilfsmittel behandelnden Bandes im einzelnen einzugehen, ist hier natürlich nicht möglich. Man ist zuerst etwas erschrocken darüber, was man als Physiker alles wissen muß; sehr bald aber merkt man mit Vergnügen, daß die Darstellung fast durchwegs und mit viel Geschick auf die Bedürfnisse des Physikers zugeschnitten ist und daß eine gewisse Anschaulichkeit und der Konnex mit den physikalischen Problemstellungen angestrebt und erreicht worden sind. In manchen Punkten allerdings, so z. B. in den Kapiteln über die partiellen Differentialgleichungen, wird man eine erwünschte Ergänzung des hier Gebotenen erst im zweiten Band finden. Nur selten aber wird auch der eingefleischte „Physiker" auszusetzen haben, daß ihm zuviel reine Mathematik zugemutet wird (so z. B. in den Abschnitten über das Stieltjessche und Lebesguesche Integral). Der Inhalt gliedert sich in die folgenden 20 Kapitel: Reelle Funktionen, Lineare Gebilde, Komplexe Veränderliche, Unendliche Reihen und Produkte, Variationsrechnung, Anfangswertprobleme (der gewöhnlichen Differentialgleichung), Randwertaufgaben zweiter Ordnung, Die aus den R. A. 2 Ordnung entspringenden besonderen Funktionen, Die aus den R. A. entspringenden Reihenentwicklungen, Besondere Randwertprobleme, Übersicht der Probleme und Resultate (der Integralgleichung und des Potentials), Auflösung der Integralgleichungen, Anwendungen der I. Gl. auf Randwertprobleme, Potential, Anfangswertprobleme (der Part. Differentialgleichung), Die Potentialgleichung der Ebene, Die Potentialgleichung im Raum, Randwertpobleme der Part. Differentialgleichung zweiter Ordnung, Einige besondere Probleme der Part. Differentialgleichung, Variationsrechnung und Randwertprobleme. Es ist kaum nötig hinzuzufügen, daß der Druck und die Ausstattung dem vorzüglichen Inhalt entsprechen. R. Seeliger.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1926.

Universität Bern. Greinacher: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 5, Ergänzungen, 1; Repetitorium der Physik, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Gruner), g; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerücktere, 3 halbe Tage; Physikalisches Vollpraktikum, tägl. — **Gruner**: Thermodynamik, 4; Elektrodynamik bewegter Körper, 2; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Koestler**: Anwendungen der Statistik auf Physik, Chemie und Biologie, 1—2; Anwendungen der Elastizitätslehre, 2. —

Universität Bonn. Konen: Experimentalphysik: Magnetismus, Elektrizität,-Optik, 5; Physikaliches Praktikum für Anfänger, 8, für Fortgschrittene, 12; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Pflüger, Eversheim, Greve, Mecke), 2. — **Pflüger**: Theorie der Wärme, 4, Übungen, 1. — **Eversheim**: Physikalische Technologie, ihre Bedeutung für die Volkswirtschaft, 2; Neuzeitliche Errungenschaften der technischen Physik, 2. — **Grebe**: Physik der Röntgenstrahlen, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten aus der Physik der Röntgenstrahlen, tägl. — **Mecke**: Geometrische Optik und optische Instrumente, 2. — **Planck**: Energiebegriff und seine Wandlungen, 4 Tage. —

Technische Hochschule Braunschweig. Diesselhorst: Experimentalphysik II: Experimentelle Dynamik und Hydrodynamik, 2. III: Wärme, Mol.-Phys., Optik, 2; Ausgewählte Abschnitte aus der theoretischen Physik, 3; Physikalisches Praktikum I und II; Physikalisches Kolloquium, 14tägig, 2 g. — **Bergwitz**: Radioaktivität (mit Versuchen), 2; Elektronisch-radiologisches Praktikum, 1 Nachm. —

Technische Hochschule Breslau. Waetzmann: Experimentalphysik II, 4; Physikalisches Praktikum, 3. — **Milarch**: Aerostatik, I; Entwicklung der Luftfahrt, 2. —

Technische Hochschule Brünn. N. N.: Allgemeine und technische Physik I: Wärmelehre, Akustik und Optik, 2; Technische Physik IIb: Physikalische Optik, Wärmelehre, 3; Physikalisches Praktikum für Chemiker, 3. — **Lohr**: Physik a: Technische Physik, 4, b, 2; Physikalisches Praktikum, 3. —

Bergakademie Clausthal. Valentiner: Experimentalphysik II: Wärme und Optik, 5; Physikalisches Praktikum, 3; Physik im Bergbau, 1; Kolloquium (mit Birckenbach), 2 g; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. —



Technische Hochschule Danzig. **Ramsauer:** Experimentalphysik II, 4, Ergänzungen, 1 *g*; Kleines physikalisches Praktikum 4; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, unter besonderer Berücksichtigung der Demonstrationsphysik, tägl.; Großes physikalisches Praktikum, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Buchwald), 1 *g*; Physikalisches Handfertigkeitspraktikum, 4. — **Buchwald:** Theorie des Lichts, 4, Übungen, 2; Quantentheorie des Atombaus, 1½. — **Kalähne:** Einführung in das physikalische Praktikum, I; Photographie und Reproduktionsverfahren, 1; Einführung in die Radiotechnik, 1; Schwingungstheorie mit Demonstrationen, 2; Übungen in Photographie und Reproduktionsverfahren 1, für Anfänger (mit Federlin), 3, II, tägl.; Großes photophysikalisches Praktikum (mit Federlin), tägl.; Radio-Praktikum, 3. — **Federlin:** Photographische Chemie, 1; Die photographischen Reproduktionsverfahren, 1. —

Technische Hochschule Darmstadt. **Rau:** Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Elektrostatik, Elektromagnetismus, Strahlungserscheinungen, Atomphysik, 5; Physikalische Übungen, 3 Nachm., für Fortgeschrittene, 4 Nachm.; Ausgewählte Kapitel aus der Physik, 1; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium, 1 *g*. — **Zeissig:** Experimentalphysik: Mechanik der festen, flüssigen und gasförmigen Körper, Wärme, Akustik, 3; Physikalische Meßkunde und Apparatebau, 2; Kolloquium in technischer Physik (mit Reutlinger), 1; Arbeiten aus der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Baerwald:** Elektromagnetische Lichttheorie und Optik, 3. — **Knipping:** Kathodenstrahlen und andere Korpuskularstrahlen, 2. — **Limmer:** Photographische Übungen A, 9, 3 und 6, B für Anfänger und Fortgeschrittene, 3; Photographische Chemie und Chemikalienkunde, 1; Ausgewählte Kapitel aus dem Gesamtgebiete des Lichtbildwesens, 2; Photographische Ausflüge, 3; Farbenphotographie, mit Übungen, 1. —

Universität Erlangen. **Gudden:** Experimentalphysik, 5, Anfängerübungen, 2; Übungen, tägl. außer Sonnabend. — **Reiger:** Theoretische Physik: Wärme, 4; Elektrotechnische Übungen, 3. —

Universität Frankfurt a. M. **Wachsmuth:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Elektrizitätsleitung in Gasen II und Radioaktivität, 1 *g*; Repetitorium der Experimentalphysik II, 1; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 6, für Fortgeschrittene, tägl., für Mediziner, 2; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig; Physikalisches Kolloquium (mit Madelung), 14tägig, 2. — **Meissner:** Höhere Experimentalphysik II: Elektrizität, Wärme, 3, Übungen, 1 *g*; Besprechung von neueren physikalischen Arbeiten, 2. **Seddig:** Photographisches Praktikum, 4 und 8; Leitung selbständiger Arbeiten aus dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie, tägl. *g*. — **Madelung:** Mechanik der Kontinua: Elastizitätstheorie und Hydrodynamik, 4; Übungen zur theoretischen Physik, nach Vereinbarung; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Déguisne:** Der elektrische Wechselstrom, 3; Elektrische Beleuchtung, 1 *g*; Kolloquium über angewandte Physik, 14tägig, 2; Seminar für medizinische Physik: Lektüre und Besprechung neuerer Arbeiten und Probleme 2; Kleines elektrotechnisches Praktikum, 6; Großes elektrotechnisches Praktikum, nach Vereinbarung; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig; Kolloquium über die neuere Literatur der angewandten Physik (mit Dessauer), 14tägig, 2. — **Dessauer:** Bau und Betrieb von Röntgenapparaten, 1½; Wissenschaftliche Arbeiten für fortgeschrittene Physiker und für Mediziner, ganz- und halbtägig. —

Bergakademie Freiberg. **Brion:** Elektrotechnik, 3; Elektrotechnisches Praktikum, 2; Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum (mit Ludewig), 2. — **Ludewig:** Radioaktives Praktikum, 3; Physikalisches Repetitorium, 1. —

Universität Freiburg i. Br. **Mie:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 5, Mathematische Ergänzungen, 2; Physikalische Übungen für Naturwissenschaftler, 6; Kleines physikalisches Praktikum, 3; Physikalische Übungen für Fortgeschrittenere, tägl.; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl., Physikalisches Kolloquium, 2 *g*. — **Cohn:** Einführung in die theoretische Physik, 3. — **Koenigsberger:** Mathematische Physik mit Übungen: Elektromagnetismus und elektrische Wellen, 4; Kinetische Gastheorie, 1—2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Hammer:** Elektriziät in Gasen, 1; Praktische Röntgenkunde für Mediziner, 1. — **Lyon:** Radiotelegraphisches Praktikum, 2. —

Universität Gießen. **König:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Physikalisches Großpraktikum: Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten (mit Cermak), tägl.; Physikalisches Anfänger-Praktikum (mit Cermak), 6; Physikalisches Praktikum (mit Cermak), 3; Übungen in Demonstrationsversuchen und Behandlung einfacher theoretischer Hausaufgaben (mit Cermak). 14tägig, 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Jaffé und Cermak), 14tägig, 2. — **Müller:** Über Elektronenröhren und ihre Anwendung beim Rundfunk, 1. — **Jaffé:** Theoretische Optik, 4; Einführung in die spezielle Relativitätstheorie, 1; Übungen zur theoretischen Physik, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Cermak:** Handfertigkeitspraktikum, 3; Höhere Experimentalphysik: Spektralanalyse, 1; Elektrotechnisches Praktikum (mit Uller), 2. — **Uller:** Einführung in die Fluglehre, 1; Einführung in die Quantentheorie. 1; Vektoranalysis für Physiker, 2; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. —

Universität Göttingen. **Franck:** Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 1; Physikalisches Praktikum, 7 und 4; Physikalisches Seminar (mit Born), 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Born, Pohl, Reich), 2 *g*. — **Born:** Ausgewählte Kapitel der Atomtheorie, 4; Übungen (mit Hund), 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. *g*; Seminar über Struktur der Materie (mit Hilbert), 2 *g*; — **Pohl:** Experimentalphysik I, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Hertz:** Theorie der Elektrizität, 4; Methodenlehre der Naturwissenschaften I: Prinzipien der Logik, 1. — **Oldenberg:** Kathodenstrahlen und Kanalstrahlen, 1. — **Hund:** Mechanik, 4, Übungen, 2. — **Reich:** Elektrische Schwingungen und drahtlose Telegraphie, mit Experimenten, 2; Elektrophysikalisches Praktikum, 3; Seminar über angewandte Elektrizität, 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der angewandten Elektrizität, tägl. — **Goetz:** Theorie und Technik von Gleichstrom und magnetischen Messungen, 1. — **Prandtl:** Hydrodynamik und Aerodynamik, 4; Mechanikpraktikum, für Anfänger (mit Nadai), 3, Festigkeitspraktikum, 3; Kolloquium über Fragen der angewandten Mechanik (mit Betz und Nadai) 2 *g*; Anleitung zu selbständigen Arbeiten auf dem Gebiete der angewandten Mechanik (einschließlich Hydrodynamik und Aerodynamik). — **Schuler:** Kinematik, 2. — **Betz:** Messung von Kräften, 1. — **Nadai:** Ausgewählte Fragen der angewandten Mechanik, 1; Festigkeitspraktikum (mechanische Eigenschaften der Metalle und Gesteine, Werkstoffprüfung), 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten in der Elastizitäts- und Festigkeitslehre, tägl. —

Technische Hochschule Graz. **Kohlrausch:** Physik III: Elektrizität, 5; Physikalisches Praktikum, 6. — **N. N.:** Schwachstrom-(Fernmelde-)Technik, 3. —

Universität Greifswald. **Krüger:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten (Kolloquium) (mit Seeliger), 1½ *g*; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, 6, für Mediziner und Pharmazeuten, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **See-**

liger: Theorie der Gasentladungen, 3, Übungen und Ergänzungen zur analytischen Mechanik, 2; Anleitung zu selbständigen Untersuchungen, tägl. — **Reinkober**: Der molekulare Aufbau des festen Aggregatzustandes, 1; Einführung in das Physikalische Praktikum, II, 1; Physikalisches Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Maus**: Technische Optik, 2; Einführung in die Meterologie, 1; Seminar für angewandte Physik, 2 *g*. — **Schoenberg**: Himmelsmechanik, 3; Allgemeine Himmelskunde, mit Demonstrationen, 1 *g*; Übungen in praktischer Astronomie, 2. —

Universität Halle. **Hertz**: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 4 und 5; Physikalisches Praktikum, 6: Kleines Übungspraktikum, 3 und 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium, 14 tägig, 2 *g*. — **Schmidt**: Wärmelehre, 4; Übungspraktikum für angewandte Physik, 6; Technisch-wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium, 14 tägig, 2 *g*. —

Universität Hamburg. **Koch**: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Optik, 4; Physikalisches Praktikum (mit Goos, L. Müller und Minkowski), 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Lenz, Möller und Stern), 2 *g*. — **L. Müller**: Anleitung zur praktischen Ausführung von Schulversuchen, 2. — **Lenz**: Wärmelehre, 4; Theoretisch-physikalisches Vortragsseminar (mit Stern und Pauli), 2. — **Minkowski**: Dispersion und Absorption des Lichtes, 2; Physikalisches Proseminar (mit Estermann und Pauli), 2 *g*. — **Goos**: Wirkungsweise und Gebrauch des Mikroskops, 1. — **Möller**: Festigkeitslehre und ihre technischen Anwendungen, 2, Übungen, 1; Elektrotechnisches Praktikum, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten Fortgeschrittener, tägl. —

Technische Hochschule Hannover. **Precht**: Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 4; Arbeiten im physikalischen Laboratorium für Fortgeschrittene, ganz- und halbtägig: Physikalisches Kolloquium, 2. — **Herweg**: Theorie der Elektrizität und des Magnetismus II, 2, Übungen, 1; Drahtlose Telegraphie und Telephonie II, 2; Hochfrequenzpraktikum, 3. —

Universität Heidelberg. **Lenard**: Experimentalphysik: Optik, Elektrizität und Magnetismus, 4; Physikalisches Praktikum, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener (mit Becker und Schmidt), tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Seminar, 1 *g*. — **Becker**: Theoretische Optik, 4; Theoretisch-physikalische Übungen, $1^1/_2$ *g*. — **Strecker**: Elektrotechnische Messungen, 1. — **Schmidt**: Radiologie: Korpuskularstrahlen, 2. — **Tomaschek**: Die experimentellen Grundlagen der Elektrodynamik bewegter Medien, 1. — **Rupp**: Die glühelektrischen Erscheinungen, 1. —

Universität Jena. **M. Wien**: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum: a) für Mathematiker und Physiker (mit Busch), 6, b) für Chemiker und Pharmazeuten (mit Busch), 4, c) für Mediziner und Landwirte (mit Busch), 3, d) für Fortgeschrittene (mit Busch und Joos), 10; Leitung physikalischer Spezialaufgaben (mit Auerbach, Straubel, Busch und Joos), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Esau), 2 *g*. — **Busch**: Experimentalphysik für Fortgeschrittene: Mechanik und Hydrodynamik, 2; Physikalisches Seminar (mit Joos), 1 *g*. — **Auerbach**: Theorie der Wärme, 3; Theorie der optischen Instrumente, 2: Lebendige Mathematik für Nichtmathematiker, 1. — **Joos**: Theorie der Elektrizitätsleitung in Gasen und Flüssigkeiten, 2; Theorie der Spektren, 1; Theoretisch-physikalisches Seminar, 1 *g*. — **Esau**: Theorie und Anwendung der Elektronenröhre, 2; Technische Thermodynamik, 2; Kraftmaschinen für Landwirte, 1; Technisch-physikalisches Praktikum, 2; Großes technisch-physikalisches Praktikum, tägl.; Technisch-physikalisches Seminar, *g*. — **Ambronn**: Einführung in die Theorie des Mikroskops mit Übungen, 2; Leitung selbständiger Arbeiten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Mikroskopie, tägl.; Benutzung des Polarisationsmikroskops bei histologischen Untersuchungen, $1^1/_2$. — **Siedentopf**: Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie, 1. — **Köhler**: Mikrophotographie, 1. — **Hecker**: Geophysikalische Feldarbeiten, nach Vereinbarung, *g*. — **Sieberg**: Grundzüge der Erdphysik II, 1; Seismologische Übungen, nach Vereinbarung, *g*. —

Berichtigung

zu der Arbeit R. Mecke und A. Lambertz „Einige Vorlesungsversuche mit der Glimmlampe als Tongenerator“ (diese Zeitschrift **27**, 86—91, 1926). Bei der Niederschrift der Versuche mit kleinen Kapazitäten auf S. 89 ist uns leider eine bedauerliche Verwechselung unterlaufen. Es wird dort mitgeteilt, daß mit wachsender Kapazität auch gleichzeitig die Tonhöhe wächst. Es ist selbstverständlich klar und an anderer Stelle auch richtig angegeben worden, daß mit wachsender Kapazität die Tonhöhe sinkt, die Schwingungsdauer also größer wird.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Dr. G. N. Burkhardt zum Dozenten für Chemie an der Universität Manchester, Professor Job vom National Conservatoire des Arts et Métiers zum Professor für allgemeine Chemie an der Universität Paris, der Dozent für Chemie an der Universität Manchester Dr. Henry Stephen zum Professor für organische Chemie an der Universität des Witwatersrand Johannesburg.

Neuer Lehrauftrag: Dr. Jennö Tausz an der Technischen Hochschule Karlsruhe für Chemie des Erdöls.

Gestorben: Der frühere Professor für Chemie und Toxikologie an der Universität von Buffalo Dr. Charles A. Doremus, der ord. Professor der Physik an der Universität Lyon Louis-Georges Gouy, der Professor der Physik an der Universität Leiden Dr. Heike Kamerlingh Onnes, der ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochule Wien Hofrat Dr. Emanuel Czuber, der ord. Professor für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich Dr. Bruno Zschokke.

Gesuche.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 8. | Ausgegeben am 15. April 1926. No. 708. Printed in Germany. | 27. Jahrgang.

INHALT:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Eingegangene Bücher.

(Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht besprochener Bücher erfolgt in keinem Falle.)

Crommelin, C. A., Katalog der histor. Sammlg. von naturkundig. Instrumenten im Naturk. Laboratorium der Reichs-Universität in Leiden. Gr. 8⁰. 71 S. u. X. Mit 15 Abb. Leiden, Ed. Ijdo. 1926.

Dushman, S., Die Grundlagen der Hochvakuumtechnik. (Deutsch von R. G. Berthold u. E. Reimann). 8⁰. X u. 298 S. Mit 110 Abb. und 52 Tab. Berlin, J. Springer. 1926. Geb. M. 22.50.

Eleutheropulos, A., Die exakten Grundlagen der Naturphilosophie. 8⁰. VIII u. 116 S. Stuttgart, F. Enke. 1926. M. 4.80, geb. M. 6.—.

Elwell, C. F., Der Poulsen-Lichtbogengenerator. Ins Deutsche übertragen von Dr. A. Semm u. Dr. F. Gerth. 8⁰. IX u. 180 S. Mit 149 Textabb. Berlin, J. Springer. 1926. Br. M. 12.—, geb. M. 13.50.

Elsbach, A. C., Der Lebensgehalt der Wissenschaften. 8⁰. 39 S. Berlin, W. de Gruyter & Co. 1926. M. 1.20.

Formánek, J. u. J. Knop, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. II. Teil. Lfrg 3. Gr. 8⁰. S. 367—574. Mit 41 Figuren u. 12 Tafeln. Berlin, J. Springer. 1926. M. 36.—.

Gehlhoff, G., Lehrbuch der technischen Physik. Band II: Optik, Elektrik. Gr. 8⁰. XX u. Seite 387—1145. Mit 761 Textabb. Leipzig, J. A. Barth. 1926. Br. M. 45.—, geb. M. 48.—.

Günther, H. u. R. Hell, Antenne und Erde. 8⁰. 334 S. Mit 302 Abb. Stuttgart, Franckh'sche Verlagshandlg. 1926. M. 9.50.

Günther, H. u. H. Kröncke, Amateursender. 8⁰. 259 S. Mit 157 Abb. Stuttgart, Franckh'sche Verlagshandlg. 1926. M. 9.50.

Handbuch der Physik. Bd. X. Herausgegeben von H. Geiger u. K. Scheel. Redig. v. F. Henning. Gr. 8⁰. VII u. 486 S. Mit 207 Abb. Berlin, J. Springer. 1926. M. 35.40; geb. M. 37.50.

Hoppe, E., Geschichte der Physik. 8⁰. VIII u. 536 S. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, A.-G. 1926. M. 30,—. geb. M 33.—.

Kottje, Fr., Erkenntnis und Wirklichkeit. (Beihefte zu den Annalen der Philosophie und philosophischen Kritik II.) Gr. 8⁰. VIII u. 185 S. Leipzig, F. Meiner 1926. M. 6.—.

Landé, A., Die neuere Entwicklung der Quantentheorie. (Wissensch. Forschungsberichte. Naturwiss. Reihe. Bd. V.) 12., völlig umgearbeitete Auflage. Gr. 8⁰. XI u. 180 S. Dresden, Th. Steinkopff. 1926. M. 12.—, geb. M. 13.20.

List, St., Probleme und Erkenntnisse der Naturwissenschaft im Wechsel der Jahrhunderte. (Dreiturmbücherei Nr 19.) 8⁰. 87 S. München, R. Oldenbourg. 1925. M. 1.60.

Nernst, W., Theoretische Chemie. 11.—15. Aufl. Gr. 8⁰. XVI u. 927 S. Mit 61 Textabb. Stuttgart, Ferd. Enke. 1926. Br. M. 46.—, geb. M. 50.—.

Nölke, Fr., Entwicklung im Weltall. (Probleme der kosmischen Physik VIII.) Gr. 8⁰. 134 S. Mit 10 Fig. u. 4 Tafeln. Hamburg, H. Grand. 1926.

Ocean Magnetic and Electric Observations, 1915—1921. (Researches of The Department of Terrestrial Magnetism. Volume V) 4⁰. VII u. 430 S. Mit 15 Tafeln. Washington, Carnegie Institution of Washington. 1926.

Ollendorff, F., Die Grundlagen der Hochfrequenztechnik. Gr. 8⁰. XVI u. 639 S. Mit 379 Textabb. u. 3 Tafeln. Berlin, J. Springer. 1926. Geb. M. 36.—.

Schmid, R., Physikalisches Meßpraktikum. 8⁰. VI u. 47 S. Mit 40 Textabb. Leipzig u. Wien, Fr. Deuticke. 1926. Br. M. 2.—.

Schmidt, W., Der Massenaustausch in freier Luft und verwandte Erscheinungen. (Probleme der kosmischen Physik. VII.) Gr. 8⁰. VIII u. 118 S. Mit 5 Fig. Hamburg. H. Grand. 1925.

Tamari, L., Das Wesen und Wirken der Gravitation. 8⁰. 160 S. Charlottenburg, Foerster & Mewis. 1926.

Walter, B., Die physikalischen Grundlagen der medizinischen Röntgentechnik. 8⁰. VIII u. 333 S. Mit 89 Abb. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. A.-G. 1926. M. 14.—, geb. M. 16.—.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 8. 15. April 1926. 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 10 am 5. Mai 1926.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über Kristallgitterporen.

Von J. Koenigsberger.

Das Vorhandensein kleiner Inhomogenitätsräume in einem einheitlichen Kristall ist durch genaue Dichtebestimmungen für kristallisierte Substanzen einfacher Zusammensetzung, z. B. Quarz, Diamant, Fluorit, seit langem wahrscheinlich gemacht; denn die Unterschiede in der Dichte betragen auch für reinstes Material mindestens einige Einheiten der vierten Dezimale. Oft liegen die Differenzen in der dritten Dezimale. Sie beruhen großenteils nicht auf Fehlerquellen der Messungen (Wägungsfehler, Wasserabsorption, Temperaturschwankungen usw.). Die mikroskopisch sichtbaren Einschlüsse von Flüssigkeiten können diese Dichteunterschiede in vielen Fällen auch nicht erklären, wie einfache Rechnungen auf Grund der Beobachtungen zeigen. Nur bei den sehr trüben Kristallen ist die Größenordnung der aus Zahl und Volumen der Einschlüsse (deren Dichte $= 0{,}8$ gesetzt wird) geschätzten Dichteverminderung (von etwa 10^{-3} bis 10^{-2}) der beobachteten Verminderung der Dichte annähernd gleich. Die submikroskopisch verursachte Dichteänderung ist anscheinend stets von geringerer Größenordnung (10^{-4} bis 10^{-3}).

Ob diese submikroskopischen inhomogenen Räume im Raumgitter des Kristalls, welche die Ursache der kleinen Dichteunterschiede in chemisch und optisch homogen erscheinenden Kristallen sein müssen, leer oder teilweise mit Flüssigkeit erfüllt sind, oder ob feste Substanzen von anderer Zusammensetzung und Dichte als der Kristall, geordnet oder ungeordnet eingelagert, die Räume ganz oder teilweise ausfüllen, weiß man nicht.

Neuerdings hat A. Smekal[1]) auf Grund von Untersuchungen von G. v. Hevesy[2]) darauf hingewiesen, daß die elektrolytische Stromleitung in vielen Kristallen Eigenschaften besitzt, die man am besten durch Vorhandensein innerer Oberflächen erklärt. Solche inneren Oberflächen bedingen einen inneren Hohlraum, wenn auch nur vielleicht von der Höhe des Durchmessers eines Atoms bzw. eines oder weniger Moleküle.

In den Fällen, wo nicht Kristallaggregate, sondern mehr oder minder einheitliche größere Kristallstücke vorliegen, ist es aus den folgenden Gründen wahrscheinlich, daß die Hohlräume („Poren") im Kristall regelmäßig begrenzt und daß auch die submikroskopischen festen Fremdkörper, die der Kristall etwa aufgenommen hat, regelmäßig angeordnet sind.

1. J. Curie[3]) wies darauf hin, daß wegen des großen Unterschiedes in der Leitfähigkeit parallel und senkrecht zur Achse von Quarz die leitenden Räume in Quarzkristallen sich parallel der Längsachse erstrecken müssen, also gerichtet sind; er glaubte auf Grund von Erhitzungsversuchen, daß mit wässerigen Lösungen erfüllte, sehr lange und sehr dünne Kanäle parallel der Achse verlaufen und den Strom leiten.

Die kleinen, zahlreichen, mikroskopisch sichtbaren Hohlräume mit Einschlüssen haben zwar in allen Kristallen meist die Gestalt negativer Kristalle. Sie sind in Quarz nach der Hauptachse etwa 2—5mal länger als senkrecht dazu.

1) A. Smekal, Physik. Zeitschr. **26**, 707, 1925.
2) G. v. Hevesy, Zeitschr. f. phys. Chem. **101**, 337, 1922; Zeitschr. f. Phys. **10**, 80, 1922.
3) J. Curie, Ann. chim. phys. (6) **17**, 385; **18**, 203, 1889.

Sie reihen sich nicht kontinuierlich parallel der Achse aneinander, können also nicht lückenlos die Leitung übernehmen. Bei Erhitzung über 250° (bei Atmosphärendruck von außen) springen diese Einschlüsse derart, daß die Lösung in ihnen sich auf flächenförmigen Rissen ausbreiten, deren Dimensionen parallel der Achse erheblich länger sind als senkrecht dazu. Es ist möglich, daß solche Rißflächen bei Quarzkristallen mit Flüssigkeitseinschlüssen schon ohne stärkeres Erhitzen, nur infolge häufiger Temperaturschwankungen, sich bilden. Gleichwohl müssen die Stromlinien auch in solchen Fällen mindestens zur Hälfte im Raumgitter des Quarzes selbst verlaufen; denn diese mikroskopischen Hohlräume sind in reinem Quarz zu selten, als daß sie auch bei sehr länglicher Gestalt eine orientierte Leitfähigkeit verursachen könnten. — Die Hypothese von Curie könnte sich also nur auf submikroskopische Kanäle stützen.

Der Befund von E. Warburg[1]) und von F. Tegetmeier[1]), wonach das die Leitung übernehmende Alkalion durch Lithium- und Natrium-, aber nicht durch das größere Kaliumion ersetzt werden kann, spricht eher dafür, daß die Alkaliatome nicht in Flüssigkeitseinschlüssen, sondern im Raumgitter des SiO_2 gesetzmäßig eingeschlossen sind, und daß sie vor allem in Richtung der Hauptachse verschiebbar sind.

2. Der sog. Kristallhabitus, d. h. die äußere Flächenbegrenzung eines Kristalls wird durch die Lösungsgenossen der auskristallisierten Verbindung oft stark beeinflußt[2]). Daß diese Lösungsgenossen in das Raumgitter des Kristalles eingeordnet sind, läßt sich leicht zeigen, wenn sie eine für das Auge sichtbare Färbung haben; denn fast stets ist, sowie die Kristalle nicht isotrop sind, ein mehr oder minder starker Pleochroismus damit verbunden. Wohl die Hälfte der natürlichen Mineralien mit sichtbarer Färbung verdankt die Farbe irgendwelchen Beimengungen. Die chemische Natur dieser färbenden Substanz ist unbekannt.

Man weiß aber aus den künstlichen Färbungen von Kristallen, z. B. mit Methylenblau, daß dieser Pleochroismus auch dann auftritt, wenn keine chemische Verwandtschaft zwischen eingeschlossener und einschließender Substanz besteht.

Kalziumfluorid als Fluorit zeigt rotgefärbt das Oktaeder, blau gefärbt den Würfel, bei rötlich violetter Färbung den Würfel mit Rhombendodekaeder und Oktaeder.

Dem Auge wahrnehmbar sind viele Eisenverbindungen, die Kristallen von andern Verbindungen beigemengt sind. Schon aus der Farbe kann man z. B. bei Kristallen von Titandioxyd in der Form des Rutils ersehen, daß die nach der c-Achse gestreckten Kristalle eisenhaltig sind, während kurz prismatische Kristalle hellrot eisenfrei sind.

Noch auffallender ist diese Abhängigkeit der Form von der Farbe bei dem Titandioxyd in der Modifikation des Anatas. In gelber Eigenfarbe ohne merkliche Fremdfärbung ist Anatas sehr flächenreich, kurz prismatisch, meist mit großer Basisfläche und mit vielen andern Flächen auskristallisiert. Rotbrauner Anatas zeigt Protopyramide und Basis mit einer mittleren Größe des Verhältnisses von Längs- und Querdimensionen. Bei stark blauer Färbung ist Anatas flächenarm und zeigt nur die Protopyramide. Je dunkler die blaue Farbe ist, um so stärker ist der Kristall durch treppenartigen Aufbau nach der Protopyramide in Richtung der Hauptachse verlängert. Die Zahl solcher Beispiele läßt sich leicht vermehren. Diese Tatsachen zeigen, daß viele Beimengungen auf die äußere Begrenzung des Raumgitters nach verschiedenen Richtungen einen bestimmten Einfluß haben und demgemäß regelmäßig im Raumgitter angeordnet sein dürften.

3. Bekanntlich zeigen Kristalle von zwei chemisch verschiedenen Substanzen gesetzmäßige Verwachsung miteinander, wenn nur ihre Raumgitter eine gewisse Ähnlichkeit (Isotypie von Rinne) zeigen. Solche Fälle sind aus Laboratoriumsversuchen, wie aus der Natur bekannt, z. B. Rutil aufgewachsen mit Eisenglanz (H. Baumhauer), Staurolith mit Disthen, Topas mit Granat. Es ist vom Zufall, von dem Konzentrationsverhältnis abhängig, ob die Aufwachsungen später überwachsen werden oder nicht. Bei obigen Beispielen sind zwar Einwachsungen seltener als Aufwachsungen; erstere sind aber auch vorhanden.

Doch auch chemisch wenig verwandte Substanzen sind, wie der Pleochroismus gefärbter Kristalle, z. B., wie schon erwähnt, anorganischer Verbindungen mit Methylenblau zeigt, orientiert im Raumgitter eingelagert. Dagegen dürfte der gegenteilige Fall fehlen, daß eingeschlossene, dilut verteilt färbende Substanzen keinerlei Pleochroismus zeigen.

Jeder Einschluß, auch der submikroskopische, bedingt aber, weil er sich nie nach allen Richtungen genau in das Raumgitter einfügen kann, und die Kompressibilität der festen Materie doch nur gering ist, kleine Ausweitungen, also

1) E. Warburg u. F. Tegetmeier, Wied. Ann. **32**, 442; **35**, 455, 1888; F. Tegetmeier, Wied. Ann. **41**, 18, 1890; F. Beckenkamp, Zeitschr. f. Krist. **15**, 513 u. bei Hintze, Handbuch der Mineralogie I, 1304, 1915.

2) Vgl. z. B. J. Koenigsberger, Zentralbl. f. Min. 1925, Abt. A., Nr. 11, 347.

Hohlräume im umschließenden Raumgitter. — Die submikroskopischen Einschlüsse sind, wie das Pleochroismusphänomen zeigt, meist isotyp. — Bei regelmäßiger isomorpher Verwachsung liegt bekanntlich die Auflockerung unterhalb der Grenzen der üblichen Dichtebestimmungen, die in diesen Fällen wohl auf einige Einheiten der dritten Dezimale genau sind. Bei isotyper Einwachsung muß eine stärkere Auflockerung stattfinden, die noch nicht bestimmt wurde, aber eine Ursache der eingangs erwähnten Dichteschwankungen sein könnte.

Die Versuche von G. Tammann[1]) über die Einwirkung chemischer Reagentien auf Mischkristalle geben einen Hinweis, wie man sich bei Ionenwanderung eine Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit regelmäßig eingelagerter isotyper Fremdionen von der Richtung denken könnte. Wären die Fremdionen selbst nicht regelmäßig eingelagert, so würden sie längs der durch regelmäßige Einwachsungen aufgelockerten Flächen leichter wandern können.

4. Lokale Auflockerungen, und was dasselbe ist, freie Oberflächen dürften auch in einem chemisch einheitlichen Kristall zustande kommen, wenn der Kristall nicht ganz regelmäßig gebaut ist. Durch genaueste Untersuchungen der Röntgenstrahlinterferenzen wäre vielleicht festzustellen, ob manche sog. Vizinalflächen hiermit zusammenhängen[2]) oder ob diese nur Oberflächenerscheinungen sind, während das Raumgitter darunter einheitlich ohne jede Winkelabweichung bis zur Oberfläche durchsetzt.

Zu den natürlichen Kristallen mit besten Flächenreflexen gehört Apatit. Wenn obige Annahme zutrifft, so müßte dieser besonders scharfe Röntgeninterferenzen geben, während Sphen, Danburit usw. mit ihren schlechten Reflexen unscharfe Röntgeninterferenzbilder zeigen könnten. — Zweifelhaft ist aber, ob solche durch Fehler im Kristallbau verursachten freien Oberflächen im Innern allein ohne Einlagerung wanderungsfähiger Substanz, wenn das Raumgitter selbst isoliert, eine Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur bewirken.

Durch die Untersuchungen von A. Joffe und E. Zechnowitzer[3]) ist nämlich festgestellt, daß die Zerstückelung des Raumgitters eines Steinsalzkristalles bei plastischer Deformation, wobei trantlatorische Gleitflächen sich ausbilden, allein noch keine Verbesserung der Leitfähigkeit bedingt. Ob dabei freie Oberflächen entstehen, ist allerdings noch zweifelhaft. Das hätte nur durch genaue Dichtebestimmungen festgestellt werden können, die aber bei Steinsalz wegen dessen hygroskopischen Eigenschaften recht schwierig sind. Die Verf. nehmen eine Eigenleitfähigkeit des Steinsalzes an.

Neben der durch Beimengungen und durch freie Oberflächen verursachten Leitfähigkeit besteht noch bei allen Kristallen Eigenleitfähigkeit durch die eigenen Ionen bzw. Elektronen, gleichgültig, ob diese Leitung durch Ionen- oder Elektronenstoß oder durch photoelektrische Effekte usw. bedingt ist. Die Eigenleitung tritt bei höherer Temperatur oft relativ stärker gegenüber der Fremdleitung hervor. Das folgt auch aus der Tatsache, daß bei tiefer Temperatur Unterschiede in der Leitfähigkeit mancher elektrolytischer Kristalle, die anscheinend und sicherlich auch sehr angenähert dieselbe Zusammensetzung haben, größer sind als bei höherer Temperatur.

Die im vorhergehenden zusammengestellten Tatsachen und Folgerungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß die elektrolytische Zusatzleitfähigkeit, die durch irgendwelche Störungen (Kristallporen) und Beimengungen im Bau einheitlicher Kristalle verursacht ist, stark von der Richtung abhängig sein muß, soweit sich eine Richtungsabhängigkeit bei der Symmetrie des Raumgitters zeigen kann.

Freiburg i. B., Math.-physik. Institut d. Universität, März 1926.

(Eingegangen 11. März 1926.)

1) G. Tammann, Zeitschr. f. Metallkunde 1921, Septemberheft; vgl. auch das Buch von G. Tammann, Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung. Leipzig 1919.

2) Hierauf scheinen die von A. Smekal, l. c. angeführten Versuche von C. G. Darwin und J. A. Wasastyerna zu deuten.

3) A. Joffe u. E. Zechnowitzer, Zeitschr. f. Phys. 35, 446, 1926.

Nachweis einer Polarisationserscheinung bei der Elektrizitätsleitung in dem elektrisch doppelbrechenden Nitrobenzol.

Von O. Lohaus.

Wenn man die in der Literatur angegebenen Werte der Kerrkonstanten für Nitrobenzol vergleicht, so findet man verschiedene Werte. Es muß also bei den Messungen ein Faktor eine Rolle spielen, der sich von Fall zu Fall verschieden stark auswirkt. Nun hat schon Quincke[1]) beim Schwefelkohlenstoff gefunden, daß seine elektrische Doppelbrechung unmittelbar nach dem Anlegen einer Gleichspannung stärker ist als nach einiger Zeit. 1910 wies Leiser[2]) darauf

1) Quincke, Wied. Ann. 19, 744, 1883.

2) Leiser, Abhandl. d. D. Bunsengesellschaft Nr. 4, 21, 1910.



hin, daß hierfür wohl ein Polarisationseffekt verantwortlich zu machen sei. Er schreibt: „Die einfachste Deutung dieser (von Quincke gefundenen) Erscheinung dürfte die sein, daß der ursprünglich lineare Potentialabfall zwischen den Platten (des Kerrkondensators) durch einen geringen Stromdurchgang und dadurch bedingte lokale Änderung der Ionenkonzentration sich verschiebt, indem er in der Nähe der Elektroden größer, in der Mitte, wo die Doppelbrechung beobachtet wird, kleiner wird.“ Es ist daher anzunehmen, daß auch beim Nitrobenzol eine sich ausbildende Polarisation die Messungen beeinflußt. Hierauf machte Ilberg[1]) kürzlich aufmerksam und erwähnt, daß ihm eine zuverlässige Neubestimmung der Kerrkonstanten für Nitrobenzol mit Gleichspannung wegen der Polarisation nicht möglich war.

Wenn nun infolge einer Polarisation eine solche Potentialverteilung eintritt, daß in der Nähe der Elektroden eine größere Feldstärke herrscht als in der Mitte zwischen den Elektroden, so müßte doch bei der Beobachtung der elektrischen Doppelbrechung diese Feldverteilung direkt ablesbar sein, d. h. die Doppelbrechung müßte sich am stärksten in der Nähe einer Elektrode und weniger stark in der Mitte zeigen. Beobachtungen in dem Sinne habe ich in der Literatur nicht finden können. Nun wissen wir aus den Arbeiten von Joffé[2]), daß die Polarisation beim Stromdurchgang durch Kristalle ihren Sitz in einer sehr dünnen Schicht an der Kathode haben kann. Wenn man daher annimmt, daß bei Flüssigkeiten sich die Polarisation auch in einer sehr dünnen Schicht ausbildet, so ist verständlich, daß man bei der makroskopischen Beobachtung des Kerreffektes die der Polarisation entsprechende Feldverteilung nicht gesehen hat. Ich habe daher mit dem Mikroskop nach einer solchen Polarisationsschicht gesucht, und zwar mit Erfolg.

Auf dem Drehtisch eines Mikroskopes, das provisorisch mit zwei Nikolschen Prismen versehen war, wurde eine kleine Kerrzelle untergebracht (Fig. 1). Auf einem Objektträger (*a*) lagen zwei geschliffene 0,5 mm dicke Kohleplättchen (aus einer Mikrophonmembran geschnitten) (*b*), die durch die Federn (*c*) an den Objektträger gedrückt wurden. Der Abstand der beiden Elektroden betrug etwa 1 mm. Zwischen die Elektroden wurde ein großer Tropfen Nitrobenzol gegeben und dann ein Deckglas darauf gelegt. Der Objektträger war auf einer Pertinaxplatte befestigt, die den Drehtisch bedeckte. Der kleine Kerrkondensator wurde so orientiert, daß das elektrische Feld zwischen den Kohleelektroden mit den Polarisationsebenen der Nikols Winkel von 45° bildete. Es wurden Kohleelektroden verwendet, weil bei metallischen Elektroden gerade an den Rändern, wo man beobachtet, störende Lichtreflexe auftreten. Das Nitrobenzol war als chemisch rein von Kahlbaum bezogen.

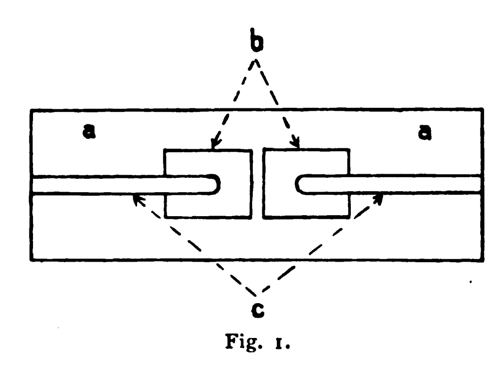


Fig. 1.

Wurde eine Wechselspannung von 1000 Volt und 500 Perioden an die Elektroden gelegt, so wurde der infolge der gekreuzten Nikols dunkle Zwischenraum gleichmäßig aufgehellt. Legte man eine Gleichspannung von 1000 Volt an, so wurde auch der Raum zwischen den Elektroden aufgehellt, außerdem trat am Rande der Kathode eine bedeutend hellere, bei etwa 50facher Vergrößerung ziemlich scharf begrenzte Linie auf. In Fig. 2 ist sie an der Kathode (*K*) gut zu sehen. Bei 3—400facher Vergrößerung erkannte man deutlich, daß die Lichtintensität unmittelbar an der Kathode am größten ist und dann rasch, aber stetig, auf den Wert der Helligkeit des übrigen Raumes zwischen den Elektroden abfällt. Als obere Grenze der Schichtdicke, in der dieser Helligkeitsabfall zu beobachten war und in der also auch der Sitz einer Polarisation sein muß, ergab sich bei den vorliegenden Versuchsbedingungen etwa 0,01 mm. Wurde die Spannung umgepolt, so erschien die Lichtlinie an der anderen Elektrode. Weitere Flüssigkeiten wurden mit diesem Verfahren nicht untersucht.

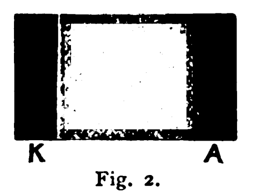


Fig. 2.

Berlin-Schöneberg, Laboratorium der A.-G. Mix und Genest.

(Eingegangen 1. März 1926.)

1) Ilberg, Physik. Zeitschr. **26**, 901, 1925.
2) A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 473, 1923.



Die Einflüsse von Induktion und Kapazität bei geophysikalischen Potentiallinienmessungen mit Wechselstrom[1]).

Von W. Heine.

Die bekannte Methode, an der Oberfläche eines räumlich ausgedehnten Leiters Linien gleicher Spannung mittels zweier über ein Anzeigeinstrument verbundener Sonden aufzusuchen, wird neuerdings vielfach angewandt, um von der Erdoberfläche aus Lage und Ausdehnung unbekannter oder nur teilweise bekannter Erzlager oder -gänge festzustellen, sowie im Salzbergbau oder beim Bau von Talsperren, um Wasser führende Klüfte nachzuweisen. Es werden zu diesem Zwecke zwei geeignet gewählte Stellen des Bodens mit den Polen einer Stromquelle verbunden und mit einem Sondenabstand von 5—10 m bei willkürlich gewählten Anfangspunkten der Potentiallinien diese durch Abtasten des Bodens Punkt für Punkt gemessen, wobei der gefundene Punkt immer wieder als Ausgang für die nächste Messung dient. Auf diese Weise wird das Untersuchungsgebiet mit einem System von Potentiallinien überdeckt und durch topographische Einmessung der einzelnen Meßpunkte das Potentiallinienbild kartenmäßig festgelegt. An Stellen, wo im Untergrund Leitfähigkeitsunterschiede vorhanden sind, zeigen sich die Potentiallinien durch die Änderung des Spannungsabfalls deformiert, und umgekehrt werden aus solchen Deformationen Schlüsse auf vorhandene Einlagerungen gezogen. Fig. 1 zeigt schematisch den Verlauf der Potential- und Stromlinien und deren Deformation durch einen besser leitenden Störungskörper K.

Zu solchen Untersuchungen wird nun im allgemeinen Wechselstrom mittlerer Frequenz von 500 bis 1000 Perioden pro Sekunde benutzt, um die bei Gleichstrom an den Suchsonden auftretenden Polarisationserscheinungen zu vermeiden und als Anzeigeinstrument das Telephon benutzen zu können, in welchem der mittelfrequente Wechselstrom einen hellen, gut wahrnehmbaren Ton hervorruft. Auch ermöglicht die Verwendung von Wechselstrom die Benutzung von Niederfrequenzverstärkern, wodurch eine Erhöhung der Meßgenauigkeit erzielt wird.

Nun bringt es aber die Verwendung von Wechselstrom mit sich, daß das elekrische Feld im Boden nicht mehr allein von der Verteilung der Leitfähigkeit abhängt, sondern daß neben Ohmschem Widerstand noch durch Kapazität und Selbstinduktion hervorgerufene Wechselstromwiderstände auftreten, daß die Zuleitung zu den Elektroden sowie die einzelnen Stromfäden im Boden Induktionsströme erzeugen und daß hierdurch Phasenverschiebungen auftreten, welche nicht ohne Einfluß auf das Potentiallinienbild bleiben können. Es erhebt sich somit die Frage, inwieweit bei Verwendung von Wechselstrom von „Äquipotentiallinien" gesprochen werden kann, bzw. wie dieser Begriff zu modifizieren ist, und ferner die Frage nach der Art der durch Phasenverschiebung eventuell hervorgerufenen Deformationen der Linien und ihren Einfluß auf das durch Ohmsche Leitfähigkeitsunterschiede erzeugte Potentiallinienbild.

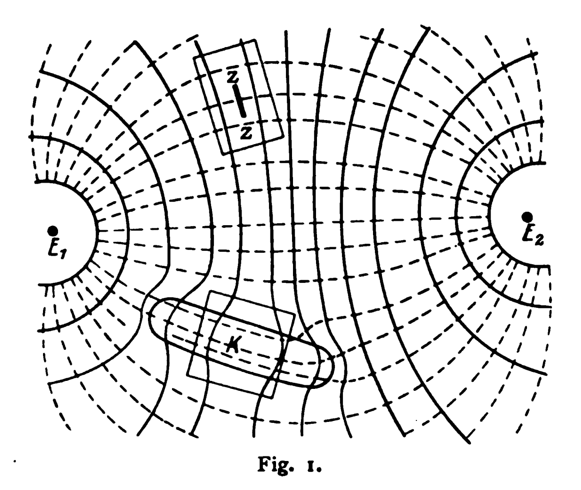


Fig. 1.

In strengem Sinn kann bei Wechselstrom von Äquipotentiallinien nur dann die Rede sein, wenn in jedem Punkte des Feldes die Richtung des elektrischen Spannungsvektors während einer Periode konstant ist. Sind die einzelnen Stromfäden in der Phase gegeneinander verschoben, dann ändert der Spannungsvektor im Laufe einer Periode seine Richtung, und damit gibt es auch keine Linien gleicher Momentanspannung, die während der ganzen Periode ihre Richtung behalten.

Nun haben M. Reich und F. Fischer[1]) an einer Modellmessung gezeigt, daß der Rückstrom in einem leitenden Medium in der Umgebung eines wechselstromführenden Kabels mit zunehmender Entfernung vom Kabel seine Phase kontinuierlich ändert, so daß bei Seewasser in einer Entfernung von rund 67 m vom Kabel der Rückstrom um fast 90^0 gegenüber dem im Kabel fließenden Strom phasenverschoben ist. Diese für den Rückstrom offener Richtungskabel

1) Eingehender behandelt in einem demnächst erscheinenden Heft „Die Verwendung des elektrischen Stromes zur Erforschung der obersten Erdkruste". Sammlung geophysikalischer Schriften, herausgegeben von Prof. C. Mainka, Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin.

1) M. Reich u. F. Fischer, Über Stromverdrängung in Leitern mit unrundem Querschnitt. Zeitschr. f. Phys. 32, Heft 5, 1925.



im Seewasser vorgenommene Untersuchung gilt nun auch, wenn auch wegen der erheblich schlechteren Leitfähigkeit des Erdreichs gegenüber Seewasser in schwächerem Maße, für den im Boden fließenden Wechselstrom. Daraus ergibt sich, daß, auch abgesehen von örtlichen Inhomogenitäten, in strengem Sinne hier nicht von „Äquipotentiallinien" gesprochen werden darf. Da aber die Änderung der Phase stetig und im Verhältnis zu dem Abstand der Suchsonden so gering ist, daß sie meßtechnisch nicht in Erscheinung tritt und deshalb für die Zwecke der Erduntersuchung außer Acht gelassen werden kann, erscheint es in nicht strengem Sinne zulässig, trotzdem die gemessenen Linien als Potentiallinien zu bezeichnen.

Anders ist es, wenn lokale Anomalien vorliegen. Es seien im folgenden zwei Fälle behandelt, welche für die Deutung der mit dieser Methode erzielten Meßresultate wichtig sind: erstens der Einfluß lokaler Unterschiede Ohmschen Widerstandes auf die Phasenverhältnisse; zweitens die Wirkung im Erdboden vorhandener natürlicher Kondensatoren. Es werde dabei angenommen, daß in den zu betrachtenden Teilgebieten die Stromlinien geradlinig verlaufen, so daß die Fig. 3—5 Ausschnitte aus dem Linienbild darstellen, wie sie etwa den in Fig. 1 umrandeten Gebieten entsprechen.

In beiden zu behandelnden Fällen weist das Auftreten breiten unvollständigen Minimums, wie es aus der Wechselstrom-Brückenmessung bekannt ist, darauf hin, daß die lokale Phasenverschiebung so erheblich ist, daß auch nah benachbarte Meßpunkte, die unter Umständen weniger als 1 m voneinander entfernt liegen können, nicht mehr als in Phase angesehen werden dürfen.

1. Unterschiede Ohmschen Widerstandes. Zwischen zwei Potentiallinien befinde sich in Richtung der Stromlinien eine Zone gegenüber der Umgebung erhöhter Leitfähigkeit, z. B. ein Erzgang. Der Ohmsche Widerstand eines Stromfadens in dieser Zone sei r_1, der eines Stromfadens des umgebenden Mediums r_2, so daß $r_1 < r_2$ ist. Da die Selbstinduktion ein Formfaktor ist und angenommen sei, daß die Gestalt zweier benachbarter Stromfäden nicht wesentlich voneinander abweicht, sei für beide Medien der Selbstinduktionskoeffizient L. Der wechselseitige Induktionskoeffizient zwischen den zwei betrachteten Stromfäden sei L_{12}. Werden die Ströme in den beiden Stromfäden dargestellt durch

$$i_1 = I_1 e^{j(\omega t - \varphi)} \qquad i_2 = I_2 e^{j(\omega t - \chi)},$$

wobei φ und χ noch zu bestimmende Phasenwinkel bedeuten, und die Spannung zwischen den außerhalb der Inhomogenität liegenden Potentiallinien gegeben durch $E e^{j\omega t}$, dann gilt für die Spannungen in den beiden Stromfäden

$$i_1 (r_1 + j\omega L) + j\omega L_{12} \cdot i_2 = E e^{j\omega t}$$
$$i_2 (r_2 + j\omega L) + j\omega L_{12} \cdot i_1 = E e^{j\omega t}.$$

Berechnet man aus diesem Ansatz i_1 und i_2, dann ergibt sich

$$i_1 = \frac{E}{R_1} e^{j(\omega t - \varphi)} \qquad i_2 = \frac{E}{R_2} e^{j(\omega t - \varphi + \psi)},$$

wobei

$$R_1^2 = \frac{r_1^2 r_2^2 + \omega^4 (L^4 + L_{12}^4) + \omega^2 L^2 (r_1^2 + r_2^2 - 2\omega^2 L_{12}^2) + 2\omega^2 L_{12}^2 r_1 r_2}{r_2^2 + \omega^2 (L - L_{12})^2}$$

$$R_2^2 = \frac{r_1^2 r_2^2 + \omega^4 (L^4 + L_{12}^4) + \omega^2 L^2 (r_1^2 + r_2^2 - 2\omega^2 L_{12}^2) + 2\omega^2 L_{12}^2 r_1 r_2}{r_1^2 + \omega^2 (L - L_{12})^2}$$

und die hier wesentliche Phasenverschiebung ψ zwischen den Stromfäden 1 und 2 gegeben ist durch

$$\sin \psi = \frac{\omega (L - L_{12})(r_2 - r_1)}{\sqrt{[r_1^2 + \omega^2 (L - L_{12})^2][r_2^2 + \omega^2 (L - L_{12})^2]}}.$$

Um ein Bild von der Größe des Ausdrucks $L - L_{12}$ zu bekommen, seien die Stromfäden als parallele gerade Drähte von dem Durchmesser 2ϱ, der Länge l und dem Abstand a angesehen. Dann gelten, wenn l groß gegen a und ϱ ist, die Näherungsformeln

$$L = 2l\left(\ln \frac{2l}{\varrho} - 0{,}75\right) \qquad L_{12} = 2l\left(\ln \frac{2l}{a} - 1\right)$$

und es ist somit

$$L - L_{12} = 2l\left(0{,}25 + \ln \frac{a}{\varrho}\right).$$

Da a nicht kleiner als ϱ, sondern für unmittelbar benachbarte Stromfäden immer noch 2ϱ wird, ist somit $L - L_{12}$ stets positiv. Nach den oben gemachten Annahmen soll $r_2 > r_1$ sein. Somit ist ψ positiv: der in dem Stromfaden 1, d. h. in der Zone erhöhter Leitfähigkeit verlaufende Strom ist gegen den Strom, der in dem diese Zone umgebenden Medium fließt, in der Phase um ψ verzögert.

Es ist in der Wechselstromtechnik, welche von einer gegebenen Maschinenspannung ausgeht und Stromstärke und Leistung im Verhältnis zu

dieser berechnet, üblich und praktisch, von phasenverschobenem Strom in bezug auf diese gegebene Maschinenspannung zu sprechen. Will man aber wie hier die Spannungsverhältnisse innerhalb der Stromfäden und zwischen denselben betrachten, dann ist zu beachten, daß die Phasenverschiebung des Stroms gegen die Maschinenspannung hervorgerufen wird durch Überlagerung dieser durch die von Selbstinduktion, Kapazität und Wechselinduktion erzeugten um 90^0 gegen die ursprüngliche Spannung verschobenen Gegenspannungen. Es gilt das Ohmsche Gesetz somit in der Modifikation, daß an die Stelle der ursprünglichen Spannung die resultierende Spannung $E e^{j(\omega t - \varphi)}$ und an Stelle des Ohmschen Widerstandes der resultierende Wechselwiderstand R tritt. Voraussetzung für solche Betrachtungsweise ist, daß in dem betrachteten Abschnitt eines Leiters die Widerstandskomponenten gleichmäßig verteilt sind und keine plötzliche Änderung erfahren.

Diese Voraussetzung ist nach den oben gemachten Annahmen hier erfüllt. Es ist somit für die Spannung in den beiden Stromfäden zu setzen

$$E_1 = i_1 R_1 = E e^{j(\omega t - \varphi)}$$
$$E_2 = i_2 R_2 = E e^{j(\omega t - \varphi + \psi)}$$

oder bei Übergang zu trigonometrischer Darstellung

$$E_1 = E \sin(\omega t - \varphi) \quad E_2 = E \sin(\omega t - \varphi + \psi).$$

Da die Stromfäden im Boden durchweg untereinander leitend verbunden sind, hat die Phasenverschiebung der in den Stromfäden herrschenden Spannungen zur Folge, daß außer in Richtung der Stromfäden selbst senkrecht zu diesen eine gegen die Spannungen in den Stromfäden wieder phasenverschobene Wechselspannung besteht, die je nach Überwiegen des Momentanwertes der einen Spannung über die andere von Stromfaden 1 nach 2 oder umgekehrt gerichtet ist. Fig. 2

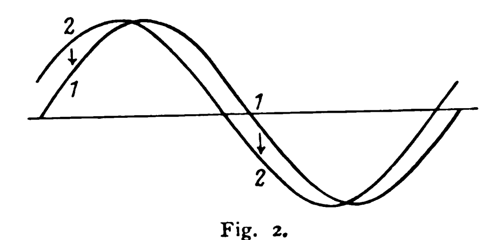


Fig. 2.

veranschaulicht diese Erscheinung und zeigt bei willkürlich angenommenen Werten der Phasenverschiebung durch die eingezeichneten Pfeile den Verlauf dieser „Sekundärspannung“ im Verhältnis zu den Hauptspannungen während einer Periode.

Sei x der Spannungsabfall in Richtung des Stromfadens i während der positiven Halbperiode und y derjenige in Richtung von 1 nach 2, dann ist, wenn noch der Nullpunkt der Spannung um φ verlegt wird, $x = E \sin \omega t$, und der Spannungsabfall zwischen beiden Stromfäden ist gegeben durch die Differenz der beiden Amplitudenwerte

$$y = x - E \sin(\omega t + \psi).$$

Somit ist

$$x + y = x \cos \psi + \sqrt{E^2 - x^2} \sin \psi$$

oder

$$2(1 - \cos \psi) x^2 + y^2 + 2(1 - \cos \psi) x y - E^2 \sin^2 \psi = 0.$$

Dies ist die Gleichung einer Ellipse, welche um den Mittelpunkt um einen Winkel δ gegen die x-Achse gedreht ist, der sich berechnet zu

$$\operatorname{tg} 2\delta = -\frac{2(1 - \cos \psi)}{2 \cos \psi - 1}$$

und deren halbe Achsen A und B sind

$$A = \frac{E\sqrt{2} \sin \psi}{\sqrt{3 - 2\cos\psi - \sqrt{8\cos^2\psi - 12\cos\psi + 5}}}$$

$$B = \frac{E\sqrt{2} \sin \psi}{\sqrt{3 - 2\cos\psi + \sqrt{8\cos^2\psi - 12\cos\psi + 5}}}$$

Der Vektor der elektrischen Spannung hat also, wie zu erwarten war, keine feste Richtung mehr, sondern schwingt während einer Periode in einer Ellipse. Auch für nah aneinander gelegene Meßpunkte kann in diesem Fall nicht mehr angenommen werden, daß die Spannungen beider in Phase sind. Somit ist der durch Einstellung auf Minimum gefundene Meßpunkt auch nach der oben modifizierten Bezeichnungsweise nicht mehr als Punkt einer Äquipotentiallinie anzusprechen.

Dagegen erscheint es für die Zwecke der Bodenuntersuchung sinnvoll und entspricht dem Sprachgebrauch in der Praxis, die große Achse der Spannungsellipse als Hauptrichtung des Spannungsabfalls und damit als Hauptstromrichtung, die senkrecht dazu stehende kleine Achse als Richtung der „Äquipotentiallinie“ in noch weniger strengem Sinne und zugleich Richtung eines „sekundären“ Spannungsabfalls zu bezeichnen. Nimmt man diese Bezeichnung auf, dann ergibt sich aber, daß die Hauptstromrichtung gegen die Richtung des ursprünglichen Stromfadens um den Winkel δ verschwenkt ist, und daß somit auch die Potentiallinie eine gleiche Richtungsänderung erfahren hat.

Berechnet man für den Stromfaden 2 in gleicher Weise die Schwingungskurve des Spannungsvektors, unter Beibehaltung des positiven Vorzeichens von y für die Richtung des Spannungs-

abfalls von 1 nach 2, dann ist, da die Spannung in 1 der in 2 nacheilt, zu setzen

$$x = E \sin \omega t \qquad y = E \sin (\omega t - \psi) - x$$

und die Gleichung der Kurve ist

$$2 (1 - \cos \psi) x^2 + y^2 - 2 (1 - \cos \psi) xy - E^2 \sin^2 \psi = 0.$$

Der Koeffizient von xy, welcher die Drehung der Ellipse angibt, hat diesmal negatives Vorzeichen und für den „Deformationswinkel" δ gilt

$$\operatorname{tg} 2\delta = + \frac{2 (1 - \cos \psi)}{2 \cos \psi - 1},$$

d. h. die Verschwenkung des Stromfadens 2 erfolgt nach der entgegengesetzten Seite wie innerhalb des besser leitenden Gebiets.

Da mit zunehmender Entfernung von der Zone erhöhter Leitfähigkeit deren Einwirkung auf die im umgebenden Medium verlaufenden Stromfäden abnimmt, wird auch die durch die Phasendifferenz bewirkte Deformation der Potentiallinien abnehmen. Dasselbe muß in dieser Zone nach der Mitte zu erfolgen, da aus Symmetriegründen die Verschwenkung an ihren beiden Rändern nach entgegengesetzten Seiten erfolgt und sich deshalb nach der Mitte zu ausgleichen muß. Es ergibt sich somit für die Potentiallinie beim Überschreiten einer solchen Zone infolge der Phasenverschiebungen ein Verlauf, wie ihn schematisch Fig. 3 darstellt.

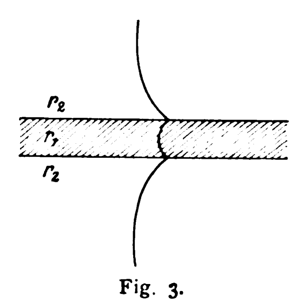


Fig. 3.

Diese durch Phasenverhältnisse bewirkte Verbiegung der Potentiallinie überlagert sich der durch Unterschiede des Spannungsabfalls in beiden Medien erzeugten Deformation, die sie verstärkt oder schwächt. Denn die „Phasendeformation" ist immer nach einer Seite gerichtet (über die elektrische Mitte als Symmetrielinie weiter unten). Die „Spannungsdeformation" aber erfolgt so, daß die Potentiallinien nach den Enden des besserleitenden Gebiets zu verschoben werden. Die Ausbiegung der Linien wird also an dem einen Ende der Einlagerung vergrößert, an dem anderen Ende verwischt, und damit besteht für die geophysikalische Deutung der Linien die Gefahr, daß durch das Fehlen eines entsprechenden „Gegenbogens" der Störungskörper falsch lokalisiert wird.

Steht die Zone erhöhter Leitfähigkeit nicht senkrecht, sondern fällt schräg ein, dann ist die Phasendeformation nicht mehr symmetrisch zu beiden Seiten der Zone, sondern ihre Wirkung muß auf der Seite des „Hangenden" stärker sein und weiter reichen, als auf der Seite des „Liegenden". Deshalb tritt auch erfahrungsgemäß das breite Minimum vornehmlich auf der Seite des Hangenden auf und kann somit als Kriterium für die Fallrichtung einer an der Oberfläche nicht sichtbaren Störung benutzt werden. Fällt

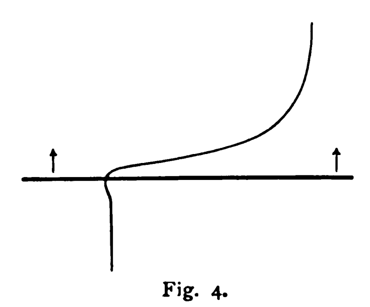


Fig. 4.

die Zone sehr flach ein und ist selbst von geringer Breite, dann wird die Potentiallinie wesentlich nur auf der Seite des Hangenden deformiert. Solche „Schleppung", wie sie Fig. 4 darstellt, wurde z. B. beobachtet an dem Ausbiß einer flach einfallenden Überschiebungsfläche, die als Quellhorizont gegenüber dem trockenen Gestein erhöhte Leitfähigkeit besaß. Die Pfeile in der Figur geben die Richtung des Einfallens der Überschiebungsfläche an.

2. Natürliche Kondensatoren im Erdboden. Verlaufen die Stromfäden senkrecht zu einer Zone abweichender Leitfähigkeit und ist diese so schmal, daß die Leitfähigkeitsunterschiede als Grund für Deformationen der Linien und Phasenverschiebungen unmittelbar nicht in Betracht kommen können, daß also die oben untersuchten Verhältnisse nicht gegeben sind, dann weist das Auftreten von breitem Minimum darauf hin, daß es sich in diesem Falle um das Vorhandensein kondensatorähnlicher Gebilde handeln muß, welche als Ursache von Phasenverschiebungen anzusehen sind.

Solche Gebilde sind aber in der Natur tatsächlich vorhanden. Quarzgänge zwischen weicheren und besser leitenden Gesteinen wirken wie ein Dielektrikum zwischen leitenden Flächen; auch Erzgänge und mit Wasser durchsetzte Kluftzonen, die beide meist in mehreren parallelen Schichten auftreten und mit schlechter leitendem Gestein untersetzt sind, haben den Charakter von Plattenkondensatoren. Es ist also anzu-

nehmen, daß solche Gebilde auf den senkrecht dazu fließenden Strom wie natürliche Kondensatoren wirken und demgemäß Phasenverschiebungen hervorrufen.

Betrachtet man wieder zwei Stromfäden, von denen der Faden 1 den natürlichen Kondensator enthalten möge, während 2 kapazitätsfrei sei, dann ergeben sich ganz analoge Resultate wie oben, nur mit dem Unterschied, daß wegen der Wirkung des Kondensators die Spannung in 1 diesmal der in 2 voraneilt. Für den Stromfaden 1 gilt somit, wenn φ der Winkel der Phasenverschiebung ist, die Beziehung

$$x = E \sin \omega t \qquad y = x - E \sin (\omega t - \varphi)$$

und die Gleichung der Spannungsellipse wird

$$2(1 - \cos\varphi)x^2 + y^2 - 2(1 - \cos\varphi)xy - E^2 \sin^2\varphi = 0.$$

Daraus folgt für den Deformationswinkel δ des Stromfadens 1

$$\operatorname{tg} 2\delta = \frac{2(1 - \cos\varphi)}{2\cos\varphi - 1}.$$

Für den Stromfaden des ungestörten umgebenden Mediums ergibt sich ebenso für $\operatorname{tg} 2\delta$ der gleiche Ausdruck, doch mit negativem Vorzeichen.

Nimmt man wieder aus meßtechnischen Gründen die Richtung der kleinen Ellipsenachse als Richtung der Potentiallinie, dann zeigt sich auch hier die Potentiallinie durch Phasenverschiebungen deformiert, und zwar bei dem Kondensator in entgegengesetzter Richtung wie bei Ohmschen Leitfähigkeitsunterschieden.

Zur Veranschaulichung der Wirkung solcher natürlicher Kondensatoren auf Strom- und Potentiallinienverlauf werde angenommen, daß der Kondensator eine ihrer Länge und Breite nach begrenzte senkrecht zur Erdoberfläche stehende Gang- oder Kluftzone Z ist, auf die die Stromfäden senkrecht zulaufen. Eine Deformation der Linien durch veränderten Ohmschen Spannungsabfall tritt hier nicht auf. Infolge der Kondensatorwirkung der Zone werden aber an deren Enden die Stromfäden in der Weise deformiert, wie in Fig. 5 schematisch durch die gestrichelten Linien dargestellt ist, während die Potentiallinien einen Verlauf nach Art der ausgezogenen Linien haben müssen. Mit zunehmender Entfernung von den Enden der Zone wird die Phasenverschiebung sich ausgleichen, und die Linien werden in ihrer ursprünglichen Richtung verlaufen.

Nun ist aber noch zu beachten, daß der Linienverlauf eine Unsymmetrie in bezug auf die Zone Z aufweist. Diese Unsymmetrie hängt, wie leicht erkennbar, zusammen mit dem Vorzeichen der Spannung und dadurch mit der Lage der Zone in bezug auf die elektrische Mitte. Während einer halben Periode besitze die Elektrode E_1 positive, die Elektrode E_2 negative Spannungswerte. In der elektrischen Mitte, die bei homogenem Gelände mit der Mittelsenkrechten auf der Elektrodenverbindungslinie zusammenfällt, ist ständig das Potential Null. Für die Halbebene von der elektrischen Mitte nach der Seite der Elektrode E_1 hin gelten dann die Verhältnisse der linken Hälfte von Fig. 2 (unter Vertauschung der Indizes 1 und 2) und die positiven Werte von x in der Spannungsellipse; für die Halbebene nach der Seite der Elektrode E_2 hin die der rechten Hälfte von Fig. 2 und der negativen Werte von x, mit der Maßgabe aber, daß die Stromrichtung die gleiche wie in

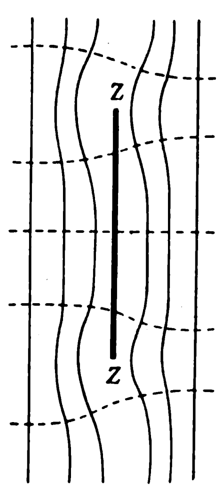


Fig. 5.

der anderen Halbebene ist, daß also die Spannungsellipse um 180° um die y-Achse gedreht gedacht werden muß. Damit kehrt sich die Richtung der Verschwenkung um und die Potentiallinie Null erscheint als Symmetrielinie in bezug auf die durch Phasenverschiebung hervorgerufene Deformation der Strom- und Potentiallinien. Liegt der natürliche Kondensator gerade in der elektrischen Mitte, dann kann er keine Deformationen hervorrufen, weil dort, wie auch die Phasenverhältnisse sein mögen, immer das Potential Null besteht und somit keine Spannungsdifferenzen zwischen den Stromfäden auftreten können. Fig. 5 gilt somit für die Halbebene, die nach der Seite der Elektrode E_1 hin liegt, so daß die elektrische Mitte in der Figur rechts von der Zone Z liegen muß. Es ist klar, daß die gleiche Symmetriebeziehung auch für die bei Leitfähigkeitsunterschieden durch Phasenverschiebungen hervorgerufenen Deformationen gilt. Infolgedessen ist in den Fig. 3 und 4 der linke Bildrand der näher gelegenen Elektrode zuge-

kehrt, während die elektrische Mitte sich jenseits des rechten Bildrandes befinden muß.

Das Achsenverhältnis $\frac{A}{B}$ der Schwingungsellipse ist lediglich eine Funktion des Phasenwinkels und kann deshalb zur Bestimmung der Phasenverschiebung benutzt werden. Denn $\frac{A}{B}$ ist gleich dem Quotienten der effektiven Spannungen in Richtung der Stromlinie und der Potentiallinie, also im Maximum und im Minimum und somit meßbar. Die Messung der effektiven Spannungen kann dabei entweder objektiv erfolgen mit Gleichrichter und Galvanometer, oder subjektiv durch Messung der Lautstärken mit Parallelohm. Sei das Quadrat des Achsenverhältnisses η, dann ist nach obigem

$$\eta = \frac{3 - 2\cos\varphi + \sqrt{8\cos^2\varphi - 12\cos\varphi + 5}}{3 - 2\cos\varphi - \sqrt{8\cos^2\varphi - 12\cos\varphi + 5}}$$

und nach einfacher Umrechnung ergibt sich für die Phasenverschiebung der Ausdruck

$$\cos\varphi = \frac{6\eta - \sqrt{\eta^4 - \eta^3 - 4\eta^2 - \eta + 1}}{\eta^2 + 6\eta + 1}.$$

Zusammenfassung. Bei der Untersuchung des Erdbodens mit Wechselstrom ändert sich mit zunehmender Entfernung von der Elektrodenverbindungslinie, wie Reich und Fischer gezeigt haben, die Stromphase kontinuierlich. Deshalb können die mit Sonden gemessenen Linien nicht in strengem Sinne als Äquipotentiallinien angesprochen werden, sondern nur insofern als die Phasenänderung im Verhältnis zur Sondenentfernung sehr langsam erfolgt.

In Gebieten ungleicher Leitfähigkeit werden die Phasenverschiebungen so beträchtlich, daß sie sich in der Messung durch Auftreten breiten Minimums bei nicht völligem Verschwinden des Tons in der Minimumlage bemerkbar machen. Die Rechnung ergibt das Auftreten elliptischer Schwingung des Spannungsvektors, die Abhängigkeit des Achsenverhältnisses dieser Ellipse von dem Phasenwinkel und eine Verschwenkung der Ellipsenachsen gegen die ursprüngliche Stromrichtung. Nimmt man, wie es in der Praxis geschieht, die Richtung der kleinen Achse der Schwingungsellipse als „Potentiallinienrichtung", dann ruft also die Phasenverschiebung eine Deformation der Potentiallinien hervor. Diese überlagert sich der durch Unterschiede des Spannungsgefälles bewirkten Linienverzerrung, welche sie verstärkt oder verwischt. Ein Übersehen dieser Tatsache muß zu falschen geophysikalischen Ausdeutungen führen.

In gleicher Weise bewirken im Boden vorhandene „natürliche Kondensatoren" Phasenverschiebungen und Deformationen der Potentiallinien, aber in entgegengesetztem Sinne wie bei ungleicher Leitfähigkeit.

Für die durch Phasenverschiebungen hervorgerufenen Deformationen ist die elektrische Mitte (Potentiallinie Null) Symmetrielinie.

Aus den Intensitätsverhältnissen im Maximum und im Minimum des Spannungsabfalls läßt sich die Größe der Phasenverschiebung berechnen.

(Eingegangen 10. März 1926.)

Beiträge zur Wellendemonstration [1]).

Von Franz Schramm.

Der bekannten Wheatstoneschen Longitudinalwellenmaschine [2]) haften folgende Mängel an, die auf dem relativ kleinen Durchmesser der Walze beruhen: Die einzelnen Teilchen des Mediums werden durch Parallelogramme dargestellt, die verschieden gerichtet sind und außerdem bei der Drehung der Walze ihre Gestalt ändern. Ferner hat man nicht den Eindruck, daß die Wellenbewegung in der Ebene unmittelbar hinter dem Spalt vor sich gehe, sondern man bemerkt, daß sich die Teilchen eigentümlich am Spalt „vorbeischrauben". Dazu kommt noch der Nachteil, daß die Maschine nur zu Demonstrationen in kleinen Hörsälen geeignet ist.

Diese Mängel lassen sich beheben, wenn man die Maschine in eine Projektionswellenmaschine umwandelt, wobei man die Kurven in durchsichtiger Form auf einen Glaszylinder wickelt und von innen heraus projiziert.

Bei der Konstruktion der Diagramme, die prinzipiell mit den von Wheatstone angegebenen übereinstimmen, sind folgende Größen zu beachten (Fig. 1; der Übersichtlichkeit wegen sind die Nullinien der sin-Kurven punktiert eingetragen):

Der Umfang u des Glaszylinders, die Länge λ der longitudinalen Welle, der Abstand a der Teilchen in der Ruhelage, die Strichdicke d,

---

1) Auf mehrfachen Wunsch soll hier nachträglich die Longitudinalwellenmaschine, die auf dem Physikertag 1925 vom Physikalischen Institut Danzig vorgeführt wurde, näher beschrieben werden. — Betreffs der Vorführungen über stehende Transversalwellen, bei denen die ankommende und die reflektierte Welle als Rechts- oder Linksschraube unter Zugrundelegung des zuerst von E. Mach angegebenen und neuerdings von Herrn Pohl in sehr elegante Form gebrachten Prinzips dargestellt wurden, sei nur erwähnt, daß der Schatteneindruck trotz der Kompliziertheit des Gebildes überraschend klar ist, wenn man nicht mit einer punktförmigen, sondern mit einer etwas ausgedehnten Lichtquelle (Pauspapierscheibe von etwa 5 cm Durchmesser vor kleiner Bogenlampe) beleuchtet.

2) Vgl. z. B. Müller-Pouillet I, 2, 1906.

maximale Amplitude A und Länge l jeder einzelnen sin-Linie einer Periode und endlich die „Verschiebung“ b, die angibt, um welchen Betrag jede sin-Linie gegen die benachbarte in ihrer Längsrichtung verschoben ist.

Die Kurven sind bei dem praktisch ausgeführten Modell mit schwarzer Ausziehtusche zunächst auf Pauspapier gezeichnet worden, wobei als Unterlage Millimeterpapier diente, so daß die genauen Maße unmittelbar verwandt werden konnten. Bei den fortschreitenden Wellen dienten zum Ausziehen der Diagramme aus starkem Papier angefertigte Schablonen, bei der stehenden Welle wurde eine Latte benutzt, wie sie die Schiffbauer zum Zeichnen von Schiffslinien gebrauchen.

Um möglichst große Helligkeit des Bildes zu erreichen, wurden von den Originalzeichnungen Abzüge auf Rollfilme hergestellt. Die Umkehrung des Schwarz in Weiß, die dabei stattfindet, verbessert eher den Eindruck.

Der mit dem Kurvensystem versehene Film wird um einen Glaszylinder gelegt, und die Enden werden aufeinander festgeklebt.

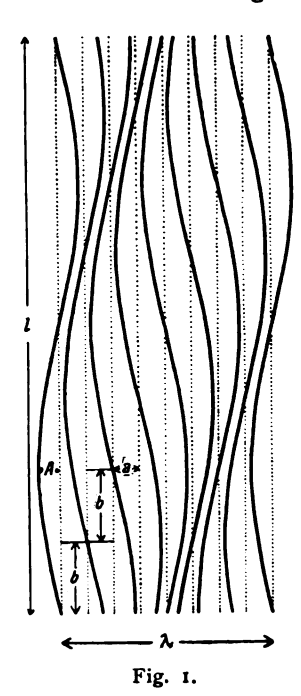


Fig. 1.

In der Fig. 2 ist nur ein Stück des Zylinders gezeichnet. Er befindet sich in einem Untersatz U, der um eine wagerechte Achse A drehbar ist. Das Licht der Bogenlampe L wird durch einen Kondensator konvergent gemacht. Es fällt in voller Breite auf den 1 mm weiten Spalt S, auf ein totalreflektierendes Prisma (in der Figur als Spiegel dargestellt) und schließlich in den hier nicht gezeichneten Projektionskopf bei P, der auf dem Wandschirm ein Bild des beleuchteten Filmstreifens entwirft.

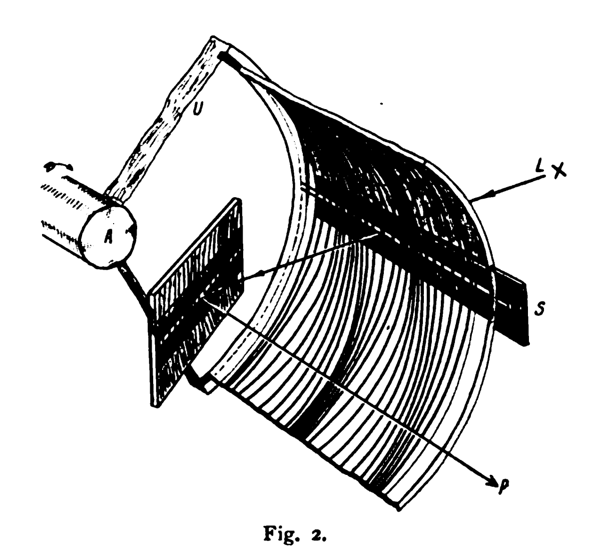


Fig. 2.

Folgende vier Fälle wurden praktisch durchgeführt:

1. Die fortschreitende Welle.

Durch Versuche wurde zunächst festgestellt, daß zur Erzielung des günstigsten Projektionseindruckes die für die Zeichnung des Diagrammes wichtigen Größen wie folgt bemessen sein müssen: $u = 56$ cm, $\lambda = 4{,}2$ cm, $a = 0{,}3$ cm, $d = 0{,}1$ cm, $A = 0{,}4$ cm, $l = 56$ cm, $b = 4$ cm.

Im ganzen wird eine Breite von zwei Wellenlängen gleich 8,4 cm benutzt. Bei der Projektion kann man unter anderem sehr schön sehen, in wie eigentümlicher Weise sich die den Verdünnungen angehörenden Teilchen entgegengesetzt der Fortpflanzungsrichtung der Welle bewegen.

2. Der einzelne fortschreitende Wellenzug.

Er könnte z. B. dadurch entstehen, daß ein Stempel in einem nach einer Seite sehr langen, mit Luft gefüllten Rohr eine einzige harmonische Bewegung ausführt. Während der Stempel selbst nach einem Hin- und Rückgang völlig in Ruhe verharrt, pflanzt sich eine Welle durch das Rohr hindurch fort. Der anfängliche und schließliche Ruhezustand der Teilchen wird im Diagramm durch gerade Linien dargestellt, an die sich die sin-Kurven anschließen und in die sie wieder übergehen. — $u = 60$ cm, $\lambda = 4{,}2$ cm, $a = 0{,}3$ cm, $d = 0{,}1$ cm, $A = 0{,}4$ cm, $l = 21$ cm, $b = 1{,}5$ cm. — Das Modell entspricht einer Rohrlänge von etwa 10 cm.

3. Die Reflexion am dichteren Medium.

Als Medium könnte man sich z. B. eine feste Wand denken. In dem Augenblick, in

dem die reflektierte Welle von der Wand ausgeht, haben die Teilchen ihre Bewegung unter dem Einfluß der ankommenden Welle noch nicht beendet. In einem bestimmten Gebiet treffen beide Wellen aufeinander und rufen die bekannte Interferenzerscheinung hervor. $u = 60$ cm, $\lambda = 4{,}2$ cm, $a = 0{,}3$ cm, $d = 0{,}1$ cm, $A = 0{,}4$ cm, $l = 18{,}2$ cm, $b = 1{,}3$ cm.

4. Die stehende Welle.

Als Beispiel einer stehenden Welle ist der Schwingungsvorgang in einer gedeckten Pfeife gewählt, wenn sie sich auf $^3/_4$ Wellenlängen abteilt. $u = 60$ cm, $\lambda = 4$ cm, $a = 0{,}2$ cm, $d = 0{,}1$ cm, $l = 60$ cm.

Die einzelnen sin-Linien sind hier in ihrer Längsrichtung nicht gegeneinander verschoben und besitzen außerdem verschiedene maximale Amplituden. Die sin-Kurve, die den Schwingungsbauch darstellt, hat eine größte Auslenkung von 0,5 cm. Das Bild gibt einen sehr guten Eindruck des ganzen Schwingungsvorganges. —

Es fragt sich, ob durch die neue Maschine der bekannten Weinholdschen Projektionseinrichtung für longitudinale Wellen[1]) gegenüber ein Vorteil erzielt worden ist. Diese Frage muß bejaht werden. Weinhold benutzt nämlich exzentrische Kreise. Sie liefern bei ihrer Drehung keine sin-Schwingungen, sondern kompliziertere Wellenformen, die zur Einführung in die Wellenlehre wenig geeignet sind. Außerdem versagt die von Weinhold angewandte Methode der rotierenden Scheibe bei der Darstellung der Reflexion einer Welle, weil der Umfang der Kreise in der Nähe des Drehpunktes sehr klein ist. Das von Weinhold als Ersatz benutzte Vorbeiziehen einer Scheibe bedeutet der Drehbewegung gegenüber einen erheblichen Nachteil. Dagegen ist das Zustandekommen der longitudinalen Wellen aus Sinusschwingungen bei der hier beschriebenen Maschine völlig klar, so daß das Zeichnen der Diagramme sogar als Schülerübung sehr geeignet sein dürfte, da es das Verständnis für Wellenvorgänge zu wecken imstande ist. —

1) Siehe Weinhold, Physikalische Demonstrationen S. 241, 1905.

Die vorliegende Arbeit ist im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig auf Anregung von Herrn Prof. Ramsauer ausgeführt worden, dem ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

Danzig, Physikalisches Institut, Februar 1926.

(Eingegangen 11. März 1926.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Dielektrizitätskonstanten.

Von Otto Blüh.

Inhalt.

Einleitung.

Betrachtet man die Ergebnisse der Forschung auf dem Gebiete der Dielektrizitäts-



konstanten seit dem Erscheinen der Debyeschen kinetischen Theorie der Isolatoren (24, 25, 26), so erkennt man, daß ein großer Teil der seither verfaßten Arbeiten in engem Zusammenhang mit dieser Theorie steht, soweit sie ihr nicht überhaupt die Entstehung verdanken. Der Grundgedanke dieser Theorie besteht im Anschluß an die kinetische Theorie des Paramagnetismus darin, daß die Moleküle gewisser Substanzen elektrische Dipole enthalten. Unsere Anschauungen über den Aufbau der Materie lassen eine derartige Ansicht ohne weiteres zu, indem wir uns nur vorzustellen brauchen, daß die Schwerpunkte der positiven und negativen elektrischen Ladungen, aus welchen wir uns ein Molekül konstituiert denken, nicht zusammenfallen. Vorher haben sowohl Sutherland (139) als auch Reinganum (125) die gleiche Annahme von der Existenz fertiger elektrischer Dipole in den Molekülen, wenn auch in anderem Zusammenhang, gemacht. Und schon zu einem weitaus früheren Zeitpunkt hat Clausius (20) sich den polarisierten Zustand eines Isolators ganz im Sinne unserer modernen Ansichten vorzustellen vermocht; in seiner Mechanischen Wärmetheorie schreibt er vom polarisierten Zustand des Glases: „Man kann sich denken, die betreffenden Körperchen seien schon im natürlichen Zustand des Glases, bevor es noch von außen her eine elektrische Einwirkung erleidet, elektrisch polar, aber die Lagerung der Teilchen sei unregelmäßig, so daß die positiven und negativen Pole in gleicher Weise nach allen Seiten gerichtet seien und daher eine gemeinsame Wirkung der Teilchen in einem bestimmten Sinne unmöglich sei.“ Ein äußeres elektrisches Feld soll die Teilchen beeinflussen, „so daß die positiven Pole vorwiegend nach der einen, die negativen Pole nach der anderen Seite gekehrt seien, wodurch natürlich eine gemeinsame Wirkung möglich wird.“

Die Debyesche Dipoltheorie hat einmal die Temperaturabhängigkeit, dann die anomale Dispersion im Gebiete verhältnismäßig langer elektrischer Wellen zumindest qualitativ erklärt. Mit dem letzteren Anwendungsgebiet steht die von Fürth (38) klargelegte Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Viskosität von Lösungen in engem Zusammenhang. Daß eine „dielektrische Analyse“ (der Ausdruck stammt von Thiel und Daßler [150]) auf Grund von Dipolvorstellungen möglich ist, hat der Referent (8) zu zeigen versucht.

Der zusammenfassende Bericht von Schrödinger (147) im Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus von Grätz ist gerade zu dem Zeitpunkte abgeschlossen worden, von wo an die neuen theoretischen Grundlagen wirksam wurden. Aber nicht nur daß sich seither das theoretische Interesse anderen, auch nicht in direktem Zusammenhang mit der Dipoltheorie stehenden Fragen: den Dielektrizitätskonstanten der Phosphore, der Kolloide, der flüssigen Kristalle, biologisch wichtiger Substanzen, zugekehrt hat, fand auch eine bedeutende Veränderung in den zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten gebräuchlichen Methoden statt. Darin stand die Entwicklung ganz im Zeichen des Röhrensenders, welcher die Anwendung ungedämpfter Schwingungen an Stelle der gedämpften gestattet. Besondere Schaltungen lassen ihn auch zur Erzeugung sehr kurzer elektrischer Wellen geeignet erscheinen. Wo auf die größtmöglichste Genauigkeit Wert gelegt werden muß, sind mit Hilfe der Überlagerungsmethode Fortschritte erzielt worden, die es ermöglichen, Änderungen der Dielektrizitätskonstanten in der Größenordnung 10^{-5} zu bestimmen. Die Schwierigkeiten, welche zum Teil auch jetzt noch der Messung der Dielektrizitätskonstanten gut leitender Substanzen im Wege stehen, dürften in Kürze durch eine von Fürth (39, 40) angegebene Ellipsoidmethode behoben sein.

Dieser Bericht kann insofern als Fortführung des Schrödingerschen Berichtes gelten, als er sich zur Aufgabe macht, ohne Gewähr auf Vollständigkeit, die seit dessen Erscheinen publizierten Arbeiten zu referieren. Die Literatur ist am Ende des Berichtes alphabetisch nach Autoren geordnet und mit fortlaufenden Zahlen versehen, zusammengestellt. Das Wort Dielektrizitätskonstante, gleichgültig, ob es in Einzahl oder in Mehrzahl gebraucht wird, ist im Text durch die Buchstaben DEK abgekürzt.

A. Theoretische Betrachtungen.

1. Temperaturabhängigkeit der DEK. Die Tatsache der Temperaturabhängigkeit der DEK einer Reihe dielektrischer Substanzen war seit langem bekannt. Diese Stoffe gehorchten daher der Clausius-Mosottischen Beziehung nicht, denn da die Größen Temperatur und Druck im Ausdrucke

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} \tag{1}$$

nicht vorhanden sind, wird allgemein auch bei Temperatur und Druckänderungen eine Konstanz dieses Ausdruckes verlangt, insofern nicht die erwähnten Änderungen die Dichte d beeinflussen. Über die Ursachen der Abhängigkeit mit der Temperatur konnte nur eine neue Theorie Auskunft geben, welche über die Anschauungen der

Elektronentheorie hinausgeht. Nach Debye[1] (24) sollen in den Isolatoren nicht nur elastisch gebundene Elektronen vorhanden sein, sondern noch fertige elektrische Dipole von konstantem elektrischem Moment, deren Träger die das Dielektrikum aufbauenden Moleküle sein sollen. Unter dieser Annahme ist man imstande, die Temperaturabhängigkeit der DEK auf Grund der klassischen statistischen Mechanik zu erklären. Die Polarisation eines aus Dipolen aufgebauten Isolators setzt sich aus zwei gesonderten Effekten zusammen, nämlich erstens aus der Verschiebung der Elektronen und zweitens einem Richteffekt auf das ganze Molekül. Ein äußeres elektrisches Feld wirkt auf das Dielektrikum so, daß es einmal die Verschiebungselektronen aus ihren Ruhelagen herauszieht und dann die Moleküle, welche selbst temperaturunabhängige elektrische Momente tragen, in die Feldrichtung zn stellen bemüht ist. Dieses Richtbestreben des elektrischen Feldes wird nun aber durch die Wärmebewegung, welcher die Moleküle des Dielektrikums auch unterliegen, gestört und die Einstellung wird um so mehr gehemmt werden, je höher die Temperatur ist. Die Wärmebewegung, als diejenige Bewegung, welche ja bestrebt ist, einen möglichst ungeordneten Zustand der Dipolachsen herzustellen, wird eine vollständige Einstellung in die Richtung der Kraftlinien überhaupt nicht zulassen und es kann sich nur ein statistisches Gleichgewicht ausbilden. Als solches stellt sich nunmehr die Polarisation dar und sie wird abhängig sein von der Zahl und Stärke der Dipole und von der Intensität der Wärmebewegung.

Macht man also die zweifache Annahme, daß erstens das Dielektrikum Leitungselektronen enthält und zweitens Moleküle von unveränderlichem Moment m, so muß man für die Polarisation P, welche unter der Wirkung des Feldes E entsteht, einen zweigliedrigen Ausdruck erhalten, dessen erster Summand von der Temperatur unabhängig ist und die Wirkung der Verschiebungselektronen darstellen wird, der zweite die Temperatur enthalten soll. Der Ausdruck für die Polarisation lautet:

$$P = E(\varepsilon_0 - 1) + E \cdot a/T \tag{2}$$

und da die dielektrische Verschiebung

$$D = P + E,$$

wird

$$D = E \cdot (\varepsilon_0 + a/T) \tag{3}$$

und die DEK

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + a/T. \tag{4}$$

[1] Man vergleiche außer der Originalarbeit besonders den Debyeschen Artikel: „Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften" im Handbuch der Radiologie (26).

Die für kleine Feldstärken gültige Formel für die Polarisation ist nun

$$P = (E + P/3)\,\Theta. \tag{5}$$

Dabei bedeutet Θ eine Temperaturfunktion vom Aussehen

$$\Theta = 3b + 3a/T. \tag{6}$$

a und b sind konstante Größen. Für die DEK erhält man

$$\varepsilon = \frac{1 + 2\frac{\Theta}{3}}{1 - \frac{\Theta}{3}} \tag{7}$$

oder bei Ersatz des Θ durch Ausdruck (6) und Umformung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot T = a + b \cdot T. \tag{8}$$

Es zeigt sich also, daß das Produkt der charakteristischen Größe $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot T$ mit der Temperatur T eine lineare Funktion von T ist. Gleichung (8) sollte streng genommen noch die Dichte enthalten, was aber von Debye vernachlässigt wird.

Einen Vergleich mit der Erfahrung an Hand von älteren Messungen von Abegg und Seitz bestätigt die Richtigkeit von Formel (8) für die Temperaturabhängigkeit der Alkohole im Intervall 150^0 bis 300^0 abs. Auch die geforderte Linearität ist erfüllt. Berechnet man die Größen $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot T$ und trägt sie als Ordinaten in ein Diagramm ein, wo in der Abszissenachse die Temperatur läuft, so bekommt man die lineare Abhängigkeit. Die Konstante a der Gleichung (8) ist gleich der von der Ordinate in $T = 0$ abgeschnittenen Höhe, b ist gleich der Tangente des Neigungswinkels. Das Vorhandensein der Verschiebungselektronen bedingt die Neigung der Geraden. Wäre die Wirkung der Verschiebungselektronen allein vorhanden, so wäre $a = 0$ und (8) ginge in $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = b$ über, was aber mit der konstatierten Temperaturabhängigkeit nicht in Einklang zu bringen ist.

Ähnliche Vorstellungen wie Debye machte sich auch E. Schrödinger (146) und später, scheinbar unabhängig von Debye J. J. Thomson (151). Die Debyesche Theorie hat zahlreiche Arbeiten im Gefolge gehabt und es hat sich im Laufe dieser Untersuchungen herausgestellt, daß Gleichung (8) nur eine beschränkte Gültigkeit besitzt und die geforderte Linearität nur in wenigen Fällen genau erfüllt ist. Von Bedeutung ist die Theorie von

Gans (45, 46), welche zwar am wesentlichen Inhalt der Debyeschen Theorie nichts ändert, aber durch Annahmen, welche sich auch auf dem Gebiete des Magnetismus bewährt haben, die erwähnten Unstimmigkeiten in manchen Fällen beseitigt. Gans zieht nämlich, anschließend an seine Überlegungen auf dem Gebiete des Paramagnetismus, noch den gegenseitigen Einfluß der Molekularfelder in den Kreis der Betrachtungen. Dieselben sollen nämlich, weil ihre Wirkung nach allen Seiten gleich wahrscheinlich ist, zur Unterstützung der Wärmebewegung beitragen und wie diese die Einstellung der Dipole in die Feldrichtung hindern.

Stellt man sich ein Molekül in einer Flüssigkeit vor, so wird das Feld F, welches von einem in der Umgebung befindlichen Molekül an der Stelle des ersten erzeugt wird, zeitlich nach Größe und Richtung schwanken. Der zeitliche Mittelwert sei F_1; die Feldschwankungen um diesen Mittelwert seien F_2. Wenn einmal das Feld $F = F_1 + F_2$ ist, so wird sich das Molekül in diesem Feld einstellen wollen, worauf man die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Orientierung mit Rücksicht auf F nach dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz bestimmen kann. Es wird so die Richtungswahrscheinlichkeit in bezug auf das Gesamtfeld mit dem Wahrscheinlichkeitsgesetz der Schwankung F_2 vereinigt und soll nach Gans erst den richtigen Mittelwert des beobachteten Moments ergeben. Die Schwankungen des Zusatzfeldes sind aber, wie Debye bemerkt, außerordentlich rasch, da sich das Zusatzfeld während der Rotation des Moleküls, welche ca. eine Zeit 10^{-13} sec braucht, stark verändert. In dieser kurzen Zeit dürfte es daher nicht zu der von Gans verlangten Einstellung kommen. Den Einwand, daß das molekulare Feld nicht konstant ist, beantwortet Gans damit, daß er die Gültigkeit seiner Überlegungen nur für extrem tiefe Temperaturen aufrecht erhält, indem bei den dann herrschenden geringen thermischen Bewegungen die Verschiebung der Teilchen gegeneinander eine sehr langsame ist; ebenso soll bei hohen Temperaturen die Theorie Geltung haben, weil dann die heftige Wärmebewegung den Einfluß der molekularen Felder vollkommen überdeckt.

In der Gansschen Theorie erhält man für den Clausius-Mosottischen Ausdruck

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} = C + \frac{A}{T} \Phi\left(\frac{T}{B}\sqrt{\frac{1 - \gamma d}{d}}\right). \quad (9)$$

A, B, C und γ sind Konstanten folgenden Aussehens

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{16\sqrt{\pi}\mu^2 N_0^2}{9RM}; \\ B &= \frac{4N_0^2 \cdot \mu^2}{3R}\sqrt{\frac{\pi}{s^3 \cdot M \cdot N_0}}; \\ C &= \frac{4\pi N_0 g}{3M}; \\ \gamma &= \frac{8}{3\pi}\left(\frac{BC}{A}\right)^2; \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

wobei, wie man sieht, γ von A, B und C abhängig ist. Φ ist eine von Gans berechnete Funktion. Dabei bedeuten: R die Gaskonstante, M das Molekulargewicht, d die Dichte, N die Loschmidtsche Zahl, g das induzierte Moment und μ das permanente Moment des Moleküls und T die absolute Temperatur. Schreibt man (9) unter Berücksichtigung von (10) folgendermaßen

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{4\pi N_0}{3M} g + \frac{16\sqrt{\pi}\mu^2 N_0^2}{9RMT} \Phi(\tau) \quad (11)$$

und ist

$$\tau = \frac{T\sqrt{1 - \gamma d}}{B\sqrt{d}},$$

so wird für sehr hohe Temperaturen und geringe Dichten $\Phi(\tau)$ den konstanten Wert $\sqrt{\pi/4}$ annehmen, so daß für diesen Spezialfall (11) in das bekannte $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{a} = a + \frac{b}{T}$ übergeht. Letztere Formel unterscheidet sich von der Debyeschen nur durch den Faktor $1/d$ auf der linken Seite und den Ausdruck $\Phi(\tau)$ auf der rechten. Die Weglassung von $1/d$ ist nämlich, wie aus einer Zusammenstellung von Isnardi (76, 77) hervorgeht, unstatthaft. Es zeigt sich, daß nicht einmal der Sinn des Kurvenverlaufes von $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ und $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$ übereinstimmt.

Tabelle I. Äthylalkohol.

t	ε	$v = 1/d$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$
+ 10°	27,5	1,253	0,8983	1,126
− 10°	30,5	1,227	0,9076	1,114
− 40°	35,5	1,190	0,9200	1,094
− 70°	41,0	1,154	0,9302	1,073
−110°	50,5	1,107	0,9302	1,044

Tabelle II. Methylalkohol.

t	ε	$v = 1/d$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$
+ 10°	33,5	1,245	0,9156	1,139
− 10°	37,5	1,217	0,9240	1,124
− 40°	44,0	1,176	0,9348	1,100
− 70°	51,5	1,138	0,9440	1,074
−100°	60,0	1,100	0,9520	1,047

Die Werte für die DEK stammen aus einer Arbeit von Abegg und Seitz, die Werte für das spezifische Volumen $v = 1/d$ aus einer Untersuchung von Seitz, Altertum und Lechner. Man erkennt, daß bei beiden Substanzen $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$ mit der Temperatur zunimmt, während Debye (24) aus der Abnahme von $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ mit steigender Temperatur eine Bestätigung seiner Theorie erblickte. Die Abnahme tritt aber nur, wie schon bekannt war, bei Gasen auf, während bei Flüssigkeiten das Experiment zeigte, daß es sowohl solche mit positiven als auch mit negativen Temperaturkoeffizienten gibt. Noch vor dem Erscheinen der Gansschen Arbeit haben verschiedene Autoren diese Diskrepanz der Debyeschen Theorie zu lösen versucht.

J. Kroò (91) erhält unabhängig von Debye die gleiche Temperaturfunktion wie dieser. Boguslawski (11) hat als erster versucht sich darüber eine Vorstellung zu bilden, welche es gestattet sowohl ein Anwachsen als ein Abnehmen der Größe $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$ zu verstehen. Nach der Elektronentheorie sind die Ladungen eines Isolators durch quasielastische Kräfte an ihre Ruhelagen gebunden. Daher kommt man auch zur Vorstellung, daß die elektrischen Polarisationen proportional der Feldstärke sein müssen. Boguslawski verändert die aus der Elektronentheorie stammende Vorstellung in der Weise, daß er von der Annahme rein quasielastischer Kräfte abgeht. Wenn die Arbeit bei der Verschiebung einer Ladung um die Strecke x gleich ist

$$A = ax^2 + cx^4,$$

so bewirkt das Glied vierter Ordnung ein Abnehmen von $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$ mit wachsender Temperatur, wenn $c > 0$, ein Anwachsen, wenn $c < 0$. Auch von Czukor (23) wird die Annahme verwertet, daß die an das Molekül gebundenen Elektronen asymmetrisch schwingen, d. h. die sie bindenden Kräfte nicht mehr quasielastisch sind und die zu einer Formel für die Temperaturabhängigkeit führt. Schließlich hat noch Lundblad (101) versucht eine Theorie aufzustellen, welche auch die Druckabhängigkeit der DEK erklären soll, also ein Verhalten, welches die Debyesche Theorie nicht löst.

Lundblad geht von der Voraussetzung aus, daß infolge der elastischen Kopplung der Elektronen die DEK von den innermolekularen Entfernungen abhängt. Der Clausius-Mosottische Ausdruck bleibt nur dann konstant, wenn das Molekül vollkommen starr ist; er wird mit zunehmender Temperatur abnehmen, wenn sich die Entfernungen der Verschiebungselektronen vergrößern. Während man sowohl nach der älteren Theorie als auch der von Debye bei genügend starkem Drucke den Ausdruck $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$ beliebig groß machen kann, zeigt Lundblad, daß er mit wachsendem Druck sich einem Grenzwert nähert. Bei Temperaturerhöhung wird nicht nur die Dichte d geändert, sondern auch die Wirkungsflächen, wodurch je nach den Umständen ein positiver oder negativer Temperaturkoeffizient entsteht.

In einer Arbeit von Lertes (96) über den Temperaturkoeffizienten der DEK wird gezeigt, daß die von Bergholm (7) vertretene Ansicht, seine eigenen Messungen stünden in Widerspruch mit der Dipoltheorie, unbegründet ist.

2. Dipoltheorie der anomalen Dispersion. Die Relation $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} =$ konst., für die statische DEK abgeleitet, folgt aus der Clausius-Mosottischen Theorie. Sie ist ein Spezialfall der Lorentz-Lorenzschen Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.}, \qquad (12)$$

nämlich für den Fall, daß die Frequenz der Schwingung gleich Null ist. Man muß sehr wohl zwischen statischer und dynamischer DEK unterscheiden; nach den heutigen Methoden kommt nur mehr letztere in Betracht. Die dynamische DEK für die Schwingungszahl ν ist

$$\varepsilon = n^2(1 - x^2), \qquad (13)$$

wobei n der Brechungsindex und x der Absorptionskoeffizient bedeutet. Für sehr langsame Schwingungen geht (13) in die bekannte Beziehung $n^2 = \varepsilon$ über; für lange elektrische Wellen nähert sich also der Brechungsindex der statischen DEK. Aus der Maxwellschen Theorie müßte die Gültigkeit der Beziehung allgemein gefolgert werden. Es sind auch eine Anzahl Fälle, wo sie zutrifft, bekannt. Das Beispiel des Wassers zeigt aber ganz deutlich den fundamentalen Unterschied, denn dessen DEK ist etwa 40mal größer als das Quadrat seines Brechungsindex.

Daß man überhaupt nur von einer DEK für eine bestimmte Wellenlänge sprechen darf, zeigt das Auftreten von Dispersion im elektrischen Teil des Spektrums. Die klassische Theorie vermag überhaupt nicht das Auftreten von Dispersion und auch Absorption im Gesamtspektrum zu erklären. Beide treten im Gefolge von Leitfähigkeit auf, aber in manchen Fällen lassen sich die im optischen Gebiet oft sehr starken Absorptionsstreifen so nicht deuten.

Von „anomaler" Dispersion (Drude) spricht man dann, wenn n in einem gewissen Spektralbereich mit wachsendem ν abnimmt. Eine solche findet sich auch im elektrischen Teile des Spektrums und es zeigen beispielsweise Wasser und Alkohol im Gebiete kurzer Hertzscher Wellen eine starke Veränderung des Brechungsindex. Und zwar tritt mit zunehmender Schwingungszahl eine stetige Abnahme von dem verhältnismäßig hohen Wert der statischen DEK zu einem niedrigeren Wert ein, der sich dem optischen Brechungsindex nähert. Die Bezeichnung „anomale" Dispersion im elektrischen Spektralbereich wird in Analogie zu der optischen Bezeichnungsweise beibehalten, obzwar in ersterem die Abnahme der DEK mit zunehmender Frequenz die Regel ist. Ältere Arbeiten über Dispersion sind im Bericht von Schrödinger (147) zitiert; die Besprechung der neueren Arbeiten folgt an passender Stelle.

Diese „anomale" Dispersion tritt nun, wie Debye (25, 26) beobachtete, bei den Substanzen auf, bei welchen man auf Grund der Temperaturabhängigkeit ihrer DEK auf Moleküle mit permanenten elektrischen Momenten schließen darf. Stellt man sich vor, daß ein Dielektrikum, dessen Moleküle Dipole sind, in ein elektrisches Feld gebracht wird, so werden sich, wie oben auseinandergesetzt, die Moleküle im Feld orientieren und nach einer endlichen Zeit eine solche Einstellung erfahren haben, daß jedes Volumelement ein von der Feldstärke und der Temperatur abhängiges elektrisches Moment haben wird. Dieses Moment bedingt die in statischen Feldern auftretende hohe DEK. Läßt man das Feld in sehr kurzer Zeit wieder verschwinden oder legt man eine Wechselspannung an, so werden die Moleküle nicht genügend Zeit haben während einer Periode sich so einzustellen, daß das statische Moment pro Volumeinheit erreicht wird. Bei sehr schnellen Schwingungen werden sich die Moleküle gar nicht mehr einstellen können und dann werden für die DEK nur mehr die Verschiebungselektronen, deren Wirkung sich im statischen Feld gegenüber dem der Dipole vernachlässigen läßt, in Frage kommen.

Quantitativ erfaßt Debye die Sache in der Weise, daß er bestimmt, wie sich die Verteilung der Dipolachsen zeitlich einstellt. Die Einstellung hängt mit einer gewissen „Relaxationszeit" zusammen und je nach dem, ob die Schwingungsdauer der elektrischen Schwingung groß oder klein gegenüber der Relaxationszeit ist, werden die Dipole zur Polarisation beitragen. Die Anzahl der Moleküle, welche sich zur Zeit t in einem Kubikzentimeter befinden und deren Dipolmomente im Winkel d enthalten sind, sei $f \cdot d\Omega$. In der kleinen Zeit τ wird sich die Anzahl der Dipole im Raumwinkel $d\Omega$ vermehrt haben, und zwar durch zwei Ursachen: einmal werden infolge der Molekularstöße in der Zeit τ die Dipole in $d\Omega$ dieses Gebiet verlassen, andere aber wieder in dasselbe hineinwandern. Zweitens wird sich aber noch der ungeordneten Molekularbewegung eine geordnete Bewegung, welche von den äußeren Kräften herrührt, überlagern. Die Veränderung der Zahl der Dipole im Raumgebiet d während der Zeit τ sei

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} d\Omega.$$

Die Zu- und Abwanderung der Teilchen auf Grund der Molekularbewegung kann auf Grund der Einsteinschen Überlegung bei Berechnung der Brownschen Bewegung geschlossen werden; die äußere Kraftwirkung besteht in der Ausübung eines Drehmoments M auf das Molekül, welches als Kugel vom Radius a gedacht ist. Das Drehmoment ist bestrebt, den Winkel, welchen die Richtung der Dipolachse mit einer festen Achse einschließt, zu verändern. Diese Bewegung wird von einer allgemeinen Reibungskonstanten ϱ in ihrer Geschwindigkeit beeinflußt. Wenn der Koeffizient der inneren Reibung mit η bezeichnet wird, so ist

$$\varrho = 8\varkappa\eta a^3 \quad \text{und} \quad M = \varrho \cdot \frac{d\vartheta}{dt} \tag{14}$$

(ϑ ist der Winkel, welchen das Dipolmoment in einer Zeit t beschreibt). Infolge der von M ausgeübten Kraft tritt die zweite Vermehrung in $d\Omega$ auf.

Zur Bestimmung der Anzahl Moleküle erhält man die Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\varepsilon^2}{4\tau} \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial f}{\partial\vartheta}\right) - \\ - \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{1}{\partial\vartheta}(M \cdot \sin\vartheta). \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Man folgert auf gleiche Weise wie bei der Brownschen Bewegung aus dem Boltzmannschen Gesetz für das mittlere Quadrat der Schwankungen (ε^2) im Verhältnis zur Zeit, während welcher dieselbe beobachtet wird, die Beziehung

$$\frac{\varepsilon^2}{4\tau} = \frac{kT}{\varrho}, \tag{16}$$

wo k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur ist. Gleichung (15) geht unter Berücksichtigung von (16) über in

$$\varrho \frac{\partial t}{\partial t} = \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta} \cdot \left[\sin\vartheta\left(kT \frac{\partial f}{\partial\vartheta} - M \cdot f\right)\right], \tag{17}$$

woraus man die Verteilungsfunktion f bestimmen

kann. Sobald das Medium unter Einwirkung einer periodischen Kraft steht, so wirken die Kräfte auf die Moleküle mit der gleichen Periode. Die Kraft sei $F = F_0 \cdot e^{i\omega t}$. Für periodisch wechselnde Feldstärke F_0 ist

$$f = A\left(1 + \frac{1}{1 + i\frac{\varrho\omega}{2kT}} \cdot \frac{\mu}{kT} \cdot F_0 e^{i\omega t} \cos\vartheta\right); \tag{18}$$

für eine zeitlich konstante Feldstärke F_0 ist

$$f = A\left(1 + \frac{\mu}{kT} F_0 \cos\vartheta\right), \tag{19}$$

wo in beiden Fällen A eine Konstante ist. Also sind die Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung gegeben durch den Nenner $\left(1 + i\frac{\varrho\omega}{2kT}\right)$. Es gibt daher eine für die Charakterisierung des Mediums wichtige Frequenz

$$\omega_0 = \frac{2kT}{\varrho}, \tag{20}$$

welche einer Relaxationszeit $\varrho/2kT$ entspricht. Nimmt man für ϱ seinen Wert aus (14) und setzt für $\eta = 0{,}01$ und für $a = 1{,}10^{-8}$ bzw. $2{,}10^{-8}$ die beiläufig für Wasser gültigen Werte, so erhält man für $T = 300^0$: $\omega_0 = 32 \cdot 10^{10}$ bzw. $\omega_0 = 4 \cdot 10^{10}$; das entspricht Wellenlängen von 0,58 cm bzw. 4,6 cm. Man erkennt, daß die von der endlichen Einstellungsdauer herstammenden Effekte wirklich in dem beobachteten Spektralbezirk liegen.

Die Viskosität spielt, wie man sieht, in der Debyeschen Theorie für das Wechselfeld eine große Rolle. R. Fürth (38) hat an eigenen Messungen der DEK wässeriger Lösungen gezeigt, daß z. B. im Falle der Auflösung einer Substanz, welche die DEK des Wassers erhöht, diese Erhöhung nicht proportional mit der Konzentration der Lösung geht, sondern einen Grenzwert erreicht. Dies rührt davon her, daß mit zunehmender Konzentration sich die Viskosität der Lösung vergrößert und also darum eine verhältnismäßige Abnahme der DEK stattfindet, indem die Zunahme der Anzahl der Dipolmoleküle quasi in Konkurrenz tritt mit der gleichzeitig erfolgenden Viskositätszunahme, welche die DEK der Lösung dadurch beeinflußt, daß sie die Einstellung der Dipole zu hemmen bestrebt ist. Eine gelöste Substanz, welche die DEK des Wassers herabsetzt, wird dies nach der untenstehenden Funktion tun. Die Abnahme erfolgt nicht linear, sondern in einer Weise, wie sie aus Fig. 1 ersichtlich ist.

Debye gibt in seiner Theorie für den Brechungsexponenten die Formel

$$n = \left[\frac{\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 + 2}\right)^2 + \frac{\omega^2\varrho^2}{k^2T^2}\left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty + 2}\right)^2}{\left(\frac{1}{\varepsilon + 2}\right)^2 + \frac{\omega^2\varrho^2}{k^2T^2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty + 2}\right)^2}\right]^{\frac{1}{4}} \cdot \cos\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2}. \tag{21}$$

Für sehr große Zähigkeiten wird dieser Ausdruck nach Potenzen von ε entwickelt und man erhält für lange Wellen und große Viskosität die Formel

$$\varepsilon^2 = \varepsilon^2_\infty + \frac{a}{\varrho^2}, \tag{22}$$

worin ε_∞ die DEK für langsame Schwingungen und ϱ die Reibungskraft bedeutet. Diese Abhängigkeit der DEK von der Viskosität gibt Fig. 1 wieder. Gelatine und Albuminlösungen

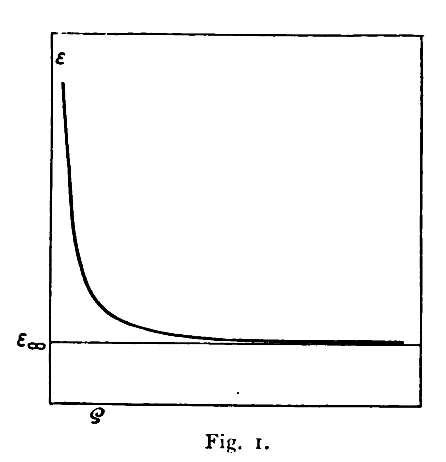


Fig. 1.

zeigen wirklich mit zunehmender Konzentration, d. h. zunehmender Viskosität dieses Verhalten ihrer DEK. (Vgl. C II 8, Fig. 22 u. 23.)

3. Dipolmomente. In engem Zusammenhang mit den Debyeschen Theorien stehen noch gewisse Arbeiten, welche besonders darauf abzielten, die reale Existenz der Dipole nachzuweisen. Die erste darauf bezügliche Arbeit stammt von Ratnowsky (123). Er ging davon aus, daß wenn man die Annahme von fertigen Dipolen macht, sich bei immer stärkeren Feldern eine Sättigungserscheinung bemerkbar machen müßte. Als Untersuchungssubstanz, deren temperaturabhängige DEK auf das Vorhandensein von Dipolmolekülen schließen ließ, verwendete er Amylalkohol. Als Vergleichungsflüssigkeit kam das sicher dipolfreie Benzol zur Verwendung. An den Kondensator, in welchem sich die Flüssigkeit befand, deren DEK bestimmt werden sollte, konnte noch ein hohes elektrostatisches Feld angelegt werden, welches die Dipole zum Teil polarisieren sollte, so daß sie den Wechselschwingungen weniger zu folgen vermochten.

Es konnte bei Anlegen der hohen Spannung des Zusatzfeldes eine geringe Abnahme der DEK beobachtet werden. Ratnowsky berechnet aus dieser Abnahme die Größe des Moments eines Dipols, wie ihn ein Amylalkoholmolekül tragen soll und erhält hierfür den Wert $m = 1{,}31 \cdot 10^{-19}$, der in der Größenordnung mit den von Debye aus der Temperaturabhängigkeit berechneten Werten übereinstimmt. (Man vergleiche Tabelle III.)

Nun hat Ratnowsky, wie Herweg (63, 64) in einer späteren Arbeit zeigte, der Einfachheit halber so gerechnet, als ob in einem Dielektrikum nur fertige Dipole vorhanden wären und die Wirkung der Verschiebungselektronen nicht berücksichtigt. Bei Ratnowsky ist die Differenz der DEK bei kleinen und sehr großen Feldstärken

$$\Delta\varepsilon = \frac{243}{80\pi^2} \cdot \frac{\Theta^3}{(1-\Theta)^3} \cdot \frac{E^2}{N^2 \cdot m^2}, \tag{23}$$

wo Θ bei seinen vereinfachten Annahmen gleich ist

$$\Theta = \frac{4\pi N m^2}{9kT}. \tag{24}$$

In einer verallgemeinerten Form erhält Herweg für die Verkleinerung der DEK mit der Feldstärke

$$\Delta\varepsilon = \frac{4\pi}{15} \cdot \frac{N m^4}{k^3 T^3} \cdot \frac{E^2}{(1-\Theta)^4}. \tag{25}$$

Unter Verwendung bekannter Werte stellte er fest, daß $\Delta\varepsilon$ für eine 20proz. Amylalkohollösung in Benzol berechnet einen Wert ergibt: $\Delta\varepsilon = 1{,}10^{-5}$. Diese Änderung kann nun Herweg mit seiner empfindlichen Schwebungsmethode gerade noch nachweisen. Die Methode ist in Teil B 5 dieses Berichtes ausführlich besprochen. Herweg gelang es wirklich, eine Verkleinerung der DEK von Äthyläther in einem Feld von 100 CGS. in der erwähnten Größenordnung nachzuweisen.

Es ist nicht nur für die Erklärung gewisser Erscheinungen im Gebiete der DEK interessant, zu wissen, ob eine Substanz sich aus Dipolmolekülen zusammensetzt oder nicht, auch andere Gebiete der Physik haben daran und an der zahlenmäßigen Größe des Moments ein Interesse. Deshalb soll einiges über die Berechnung solcher Momente sowohl nach den schon besprochenen Methoden als auch anderen wegen der engen Verwandtschaft mit dem Interessenkreis unseres Referates gesagt sein.

Debye (24) hat aus seiner Theorie der Temperaturabhängigkeit der DEK die Momente einer Reihe organischer Flüssigkeitsmoleküle und des Wassermoleküls berechnet. Wegen der Vernachlässigung der Dichte sind seine Werte zwar nicht einwandfrei. Nennt man das permanente elektrische Moment eines Moleküls m und ist die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter gleich N, so lautet der Ausdruck für die Konstante a aus Gleichung (7)

$$a = N \cdot m^2 / 9k.$$

Daraus folgt für m bei gleichzeitigem Übergang zu elektrostatischen Einheiten

$$m = \frac{3}{4\pi} \cdot \sqrt{\frac{ka}{N}};$$

Das Moment m hat die Dimension $g^{1/2} \cdot cm^{5/2} \cdot sec^{-1}$. Die Momente aller von Debye berechneten Substanzen liegen in der Größenordnung 10^{-19}; da das Dipolmoment das Produkt aus dem Abstand der positiven und negativen Ladung und der Größe der Ladung ist, berechnet Debye unter der Annahme, daß die Ladungen einzelne Elementarquanten der Elektrizität sind für die Entfernung derselben voneinander den Wert $l = 1{,}1 \cdot 10^{-9}$ cm. Da der Moleküldurchmesser in der Größenordnung 10^{-8} liegt, kann man erkennen, daß ein solcher Dipol sehr gut im Inneren eines Moleküls Platz finden kann. Auch aus der von Gans (45) erweiterten Theorie lassen sich Momente berechnen; hier wird das von Isnardi (77) gewonnene zahlenmäßige Material verwertet. Im Anschlusse an diese Methode der Bestimmung der Größe der Momente aus der Temperaturabhängigkeit der DEK zeigte Graffunder (50), daß sie wenig geeignet ist, weil durch Assoziationen Molekülaggregate entstehen, wobei zu berücksichtigen ist, daß gerade Dipolflüssigkeiten zur Assoziation hinneigen.

Eine zweite Methode zur Bestimmung des Moments liefert die oben erwähnte Untersuchung von Herweg.

Als dritte Methode, nur auf Flüssigkeiten anwendbar, ist die von Born theoretisch angegebene Methode zu erwähnen, welche von Lertes (95) experimentell ausprobiert wurde. Diese Methode hängt mit der Bornschen Theorie der Ionenbeweglichkeit (12) zusammen, welche selbst wieder in engem Zusammenhang mit der ursprünglichen Debyeschen Dipolvorstellung steht. Die Anomalie, welche darin besteht, daß die Beweglichkeit der Alkaliionen mit zunehmendem Atomvolumen wächst, soll nach Born durch die Dipolnatur der Wassermoleküle erklärt werden, welche der Ionenwanderung insofern einen Widerstand entgegensetzen, als sie ständig von den Ionen umpolarisiert werden. Wenn eine Dipolflüssigkeit in ein elektrostatisches Drehfeld gebracht wird, so werden die Dipole sich immer bemühen, in die Feldrichtung zu stehen zu kommen; wegen der inneren Reibung bleiben sie mit ihren Achsen gegen das Feld zurück

Tabelle III.

Substanz	Methode	Beobachter	Moment
Wasser gf.	Temp.-Abh.	Jona	$18,7 \cdot 10^{-19}$
" "	Aus Zustandsgleichung von Kamm.-Onnes	Holst	$2,62 \cdot 10^{-18}$
Methylalkohol	Temp.-Abh.	Jona	—
Luft	"	"	$16,1 \cdot 10^{-19}$
CO	"	Weigt	$1,18 \cdot 10^{-20}$
CO_2	"	"	$1,42 \cdot 10^{-19}$
CO_2	"	Jona	$3,03 \cdot 10^{-19}$
SO_2	"	"	$1,76 \cdot 10^{-18}$
SO_2	Elektrostrikt.	Frivold	$1,83 \cdot 10^{-18}$
NH_3	Temp.-Abh.	Jona	$1,53 \cdot 10^{-18}$
NH_3	Aus Zustandsgleichung von Kamm.-Onnes	Holst	$2,38 \cdot 10^{-18}$
HBr	Temp.-Abh.	Compton u. Zahn	$1,7781 \cdot 10^{-18}$
HBr	ber. a. Sublim.-Wärme	Born u. Kornfeld	$3,35 \cdot 10^{-18}$
HCl	Temp.-Abh.	Compton u. Zahn	$1,03 \cdot 10^{-18}$
HCl	"	Falkenberg	$2,15 \cdot 10^{-18}$
HCl	ber. a. Sublim.-Wärme	Born u. Kornfeld	$2,90 \cdot 10^{-18}$
HJ	ber. a. Sublim.-Wärme	Born u. Kornfeld	$3,89 \cdot 10^{-18}$
Wasser	Temp.-Abh.	Debye	$5,7 \cdot 10^{-19}$
"	Rot. eff.	Lertes	$7,4 \cdot 10^{-19}$
Methylalkohol	Temp.-Abh.	Debye	$3,4 \cdot 10^{-19}$
"	"	Isnardi	nicht meßbar kleines M.
"	"	Graffunder	
"	Rot. eff.	Lertes	
Äthylalkohol	Temp.-Abh.	Debye	$4,3 \cdot 10^{-19}$
"	"	Isnardi	nicht meßbar
"	Rot. eff.	Lertes	$5,3 \cdot 10^{-19}$
Propylalkohol	Temp.-Abh.	Debye	$5,0 \cdot 10^{-19}$
"	Assoz.	Lange	$1,53 \cdot 10^{-18}$
Isobutylalkohol	Temp.-Abh.	Debye	$6,5 \cdot 10^{-19}$
"	Assoz.	Lange	$1,72 \cdot 10^{-19}$
Amylalkohol	Temp.-Abh.	Debye	$7,9 \cdot 10^{-19}$
"	Assoz.	Lange	$1,83 \cdot 10^{-18}$
"	Rot. eff.	Lertes	$8,9 \cdot 10^{-19}$
Isoamylalkohol	Assoz.	Lange	$1,76 \cdot 10^{-18}$
Äthyläther	Temp.-Abh.	Debye	$11,8 \cdot 10^{-19}$
"	"	Isnardi	$14,23 \cdot 10^{-19}$
"	Rot. eff.	Lertes	$12,7 \cdot 10^{-19}$
"	Polaris.	Herweg	$1,2 \cdot 10^{-18}$
"	Assoz.	Lange	$1,22 \cdot 10^{-18}$
Aceton	Temp.-Abh.	Debye	$3,4 \cdot 10^{-19}$
Toluol	"	"	$5,1 \cdot 10^{-19}$
"	"	Lertes	$4,91 \cdot 10^{-19}$
"	Rot. eff.	"	$6,3 \cdot 10^{-19}$
Nitrobenzol	Temp.-Abh.	Debye	$5,7 \cdot 10^{-19}$
"	Rot. eff.	Lertes	$7,1 \cdot 10^{-19}$
"	Assoz.	Lange	$3,84 \cdot 10^{-18}$
Benzol	Temp.-Abh.	Jona	kein M.
"	"	Graffunder	" "
"	Rot. eff.	Lertes	" "
"	Polaris.	Herweg	" "
Glyzerin	Temp.-Abh.	Graffunder	nicht meßbar
"	Rot. eff.	Lertes	$2,8 \cdot 10^{-19}$
Schwefelkohlenstoff	Temp.-Abh.	Isnardi	kein Moment
Schwefelkohlenstoff	Rot. eff.	Lertes	" "
Tetrachlorkohlenstoff	Temp.-Abh.	Isnardi	" "
Metaxylol	"	"	" "

Tabelle III (Fortsetzung).

Substanz	Methode	Beobachter	Moment
Pyridin	Assoz.	Lange	$2,11 \cdot 10^{-18}$
Chloroform	Temp.-Abh.	Lertes	$1,36 \cdot 10^{-19}$
"	"	Isnardi	$12,6 \cdot 10^{-19}$
Nickel	Aus magnet. Größen	P. Weiss (178)	$0,85 \cdot 10^{-19}$
Kobalt	"	" (178)	$1,25 : 10^{-19}$

wodurch ein Drehmoment entsteht, das die Flüssigkeit in Rotation versetzt. Über die Versuchsanordnung berichten ausführlich die Arbeiten von Lertes (95, 97). Das Drehfeld wurde mit Glühkathodenröhren durch Überlagerung zweier Schwingungen hergestellt. Die Drehfeldapparatur bestand aus zwei Platten in Entfernung von etwa 8 cm, in deren Mitte an einem Phosphorbronzedraht eine dünnwandige Glaskugel hängt. In diese Glaskugel kommt die Flüssigkeit in einem Volum von etwa 100 ccm. Die Drehung der Kugel konnte mit Spiegel und Skala abgelesen werden. Die nach dieser Methode bestimmten Dipolmomente sind in Tabelle III mit enthalten.

Auch aus Versuchen über die Elektrostriktion von Gasen lassen sich nach Angaben von Frivold (37) Dipolmomente bestimmen.

Born und Kornfeld (13) berechnen aus der Sublimationswärme die Dipolmomente von HCl, HBr und HJ, unter der Annahme, daß diese Stoffe regulär kristallisieren.

In einer Arbeit über die elektrischen Momente von typischen organischen Molekülen hat Ch. P. Smyth (135, 136) eine Methode zur Berechnung der elektrischen Momente angegeben, wobei er eine Anzahl von Konstanten, darunter auch die DEK und die Brechungsindizes bei zwei verschiedenen Wellenlängen braucht. Smyth verwendet für seine Berechnungen, welche an die Überlegungen von Gans anschließen (siehe oben), die DEK-Werte verschiedener Beobachter. In der zweiten Abhandlung ist der Verfasser bemüht, zwischen den von einer Reihe von Substanzen berechneten Werten für die elektrischen Momente und der Struktur der Moleküle eine Beziehung abzuleiten.

Die prinzipiellen Unsicherheiten der numerischen Angaben über die Größe elektrischer Momente werden ausführlich von L. Ebert (28) besprochen.

4. DEK und Quantentheorie. Daß auch die Quantentheorie zur Beschreibung dielektrischen Verhaltens herangezogen werden kann, zeigt eine Arbeit von Hikoo Saegusa (72). Der Verfasser entwickelt eine Theorie, die sich auf die Plancksche Quantentheorie und eine von



Sommerfeld aufgestellte spezielle Quantenbedingung für das Phasenintegral stützt.

Gleichfalls unter Zugrundelegung quantentheoretischer Überlegungen hat Pauli (116) die Debyesche Theorie der Temperaturabhängigkeit zu modifizieren gesucht. Seine Arbeit bezieht sich auf zweiatomige Dipolgase. Die Debyesche Formel $3/4\,\pi \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3}\frac{\mu^2}{KT} N$ bleibt bis auf den Faktor 1/3 unverändert, der durch 1,54 ersetzt wird. Es wird dann

$$\mu_{\text{kl}} = 2{,}1471 \cdot \mu_{\text{qu}}.$$

Das klassisch gerechnete Moment wäre größer als das quantentheoretische. Will man experimentell unterscheiden, welches das Richtige ist, so ist es notwendig das Dipolmoment der Substanz von anderswo zu kennen. So kennt man beispielsweise den Kernabstand der Halogenwasserstoffe aus den ultraroten Spektren. Dieser Abstand ist mit der Dipollänge identisch. Wenn die klassische Formel für die DEK eine Dipollänge ergibt, welche größer ist als der aus der Ultrarotbestimmung sich ergebende Kernabstand, so ist sie zu verwerfen. Bei Erscheinen der Arbeit von Pauli waren die Momente der Halogenwasserstoffe aus der Temperaturabhängigkeit ihrer DEK nach nicht bestimmt gewesen. Die entsprechenden Messungen hat C. T. Zahn (171) für die Gase HCl und HBr ausgeführt. Nun ist jedoch die obere Grenze für das Moment, welches aus den infra-rot Messungen gewonnen wurde, der sechsfache klassische und dreizehnfache quantentheoretische Wert, wodurch eine Entscheidung zugunsten einer Theorie unmöglich gemacht wird.

B. Neue Methoden zur Bestimmung der DEK.

Man kann hier zweierlei Fortschritte unterscheiden. Einmal wurden die alten Methoden, welche mit gedämpften Schwingungen arbeiten, dadurch verbessert, daß man zu ungedämpften Schwingungen überging; zweitens entwickelten sich aber neue Methoden, welche ganz besonders von den Fortschritten der Radiofonie im letzten Jahrzehnt Nutzen zogen. Neben diesen oftmals äußerst empfindlichen Wellenmethoden verdient die Ellipsoidmethode, eine neue Wellenmethode besonderes Interesse, da dieselbe erwarten läßt, die dielektrischen Eigenschaften leitfähiger Stoffe messend verfolgen zu können.

1. Die verbesserte Nernstsche Methode. Von den Kapazitätsmessungen nahm schon früher die Nernstsche den ersten Rang ein, speziell deshalb, weil man mit derselben auch verhältnismäßig gut leitende Flüssigkeiten messen konnte. Ihre Verwendbarkeit verdankt sie bekanntlich einer Anordnung, welche eine Kompensation des Leitvermögens gestattet. Während ältere Autoren, wie Nernst selbst, Drude, Ratz, Phillip, Abegg und Seitz, Baedeker und Walden sehr schnelle, gedämpfte Schwingungen direkt im Brückenkreis erzeugten, hat Hertwig (68) die Methode so ausgeführt, daß ein Primärkreis auf die Wheatstonesche Brücke als Sekundärkreis abgestimmt war; als Nullinstrument verwendete er einen Kristalldetektor. Joachim (82) hat diese Methode weiter vervollkommnen können. Indem Hertwig zur Erzeugung ungedämpfter Schwingungen, mit welchen er auch zu arbeiten begann, noch auf die Verwendung des Poulsenschen Generators angewiesen war, der aber nur zu leicht störende Frequenzschwankungen aufweist, hat Joachim die Glühkathodenröhre zur Erzeugung ungedämpfter Schwingungen verwendet.

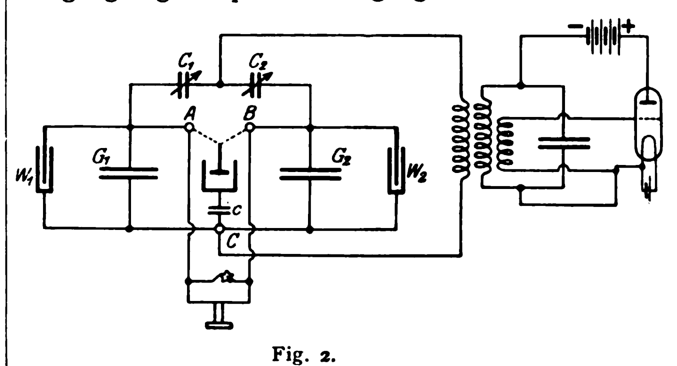


Fig. 2.

Es ist bei der heute allgemein gewordenen drahtlosen Nachrichtenübermittlung, welche sich der Röhre fast ausschließlich bedient, wohl nicht notwendig, die Wirkungsweise einer solchen klarzulegen. In dieser Hinsicht unterrichtet z. B. die Arbeit von Joachim; weiter vergleiche man die Spezialwerke, wie Zenneck und Rukop (172), Möller (112), Rein-Wirtz (126). Mit der Meißnerschen Rückkoppelungsschaltung kann man Wellen absolut konstanter Länge erzeugen. Der Frequenzbereich ist in weiten Grenzen sehr bequem veränderlich; bei genügend kleinen Kapazitäten und Selbstinduktionen lassen sich auch sehr kurze elektrische Wellen herstellen; nach unten dürfte diese Grenze bei ca. 3 m liegen. Zur Erzeugung kürzerer ungedämpfter Wellen bedarf es besonderer Schaltungen, welche weiter unten besprochen werden.

Die von Joachim verwendete Schaltung ist in Fig. 2 zu sehen. Der Primärkreis ist mit dem Brückenkreis induktiv gekoppelt. G_1 und G_2 sind die von Nernst angegebenen Glasplattenkondensatoren, C_1 und C_2 sind Drehplattenkondensatoren, W_1 und W_2 sind die mit

Manganinischer Lösung gefüllten Kompensationswiderstände. Die eine Belegung des Meßtiegels D ist im Punkte C ständig mit der Brücke in Verbindung, die andere Belegung kann abwechselnd mit den Punkten A und B verbunden werden, wodurch der Meßkondensator einmal zu G_1 und dann wieder zu G_2 parallel gelegt werden kann. Als Nullinstrument in der Brücke diente ein Telephon; dieses lag parallel mit einem Ticker, der die ungedämpften Wellenzüge hörbar machte. Zur Vermeidung der bei der Messung von Elektrolyten auftretenden Extraströme in der Brücke wird auf Vorschlag von Nernst zwischen Meßkondensator D und Verzweigungspunkt C ein kleiner Glimmerkondensator c von ca. 2000 cm Kapazität gebracht, welcher vom Extrastrom aufgeladen wird, wodurch dieser nicht mehr störend auf die Einstellung wirken kann.

Die Messung erfolgt allgemein durch Eichung des Meßkondensators mit besonderen Eichflüssigkeiten. Man legt den Meßtiegel einmal mit Luft gefüllt, ein zweitesmal mit einer Eichflüssigkeit gefüllt und drittens mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt erst an den rechten, dann an den linken Glasplattenkondensator; die rechte Glasplatte wird bis zum Schweigen des Telephons zwischen den Kondensatorplatten verschoben.

Die DEK der zu messenden Flüssigkeit berechnet man nach der Formel

$$D_u = (D_e - 1) \cdot \frac{s_u - s_o}{s_e - s_o} + 1,$$

worin s_o die Hälfte der Glasplattenverschiebung bedeutet, wenn der Meßkondensator rechts und links ausgeschaltet wurde und mit Luft gefüllt ist, s_u wenn er mit der Meßsubstanz gefüllt ist und s_e bei Füllung mit der Eichsubstanz. D_e ist die DEK der Eichsubstanz. Es zeigte sich, daß die Schärfe der Einstellung weniger genau war als bei Verwendung gedämpfter Wellen; die Schärfe des Tonminimums zeigt eine Abhängigkeit mit der Heizung des Glühfadens der Röhre. Schon die Annäherung oder Entfernung der Hand des Beobachters kann Differenzen in der Einstellung geben, was auf kapazitive Einwirkung auf die Apparatur zurückzuführen ist. Joachim hat mit derselben, hauptsächlich um ihre Brauchbarkeit zu prüfen, bei einer Wellenlänge von 300 m eine Reihe organischer Flüssigkeiten durchgemessen; dann nach der Starkeschen Methode (siehe Teil C, III) die DEK von festen Körpern; bei letzteren wurde auch die Temperaturabhängigkeit geprüft.

In der beschriebenen verbesserten Form wurde die Nernstsche Methode z. B. verwendet von Sommer (137), Errera (30), Kokkel (90) u. a.

2. Erzeugung ungedämpfter Schwingungen von der Größenordnung eines Meters. Es ergibt sich auch bei Verwendung der Nernstschen Methode trotz Kompensation die Schwierigkeit, zu etwas größeren Leitfähigkeiten nicht übergehen zu können. Man hat immer dann, wenn man solche erreichen wollte, zu sehr raschen Wechseln, also sehr kurzen Wellenlängen übergehen müssen. Eine geringfügig veränderte zweite Drudesche Anordnung haben R. Fürth (38) und der Referent (8) verwendet. Bei der Untersuchung des elektromagnetischen Spektrums des Wassers hat Rukop (131) eine Methode ausgearbeitet, die mit Wellen von der Größe 65 bis hinunter zu 20 cm arbeitet, die durch Stoßerregung hervorgerufen werden. Die von einer besonderen konstruierten Stoßerregungsanlage erzeugten, nur wenig gedämpften Wellen konnten auf ein Lecher-Drahtsystem übertragen werden.

Für die Herstellung kurzer ungedämpfter Wellen stehen uns derzeit zwei Methoden zur Verfügung. Beide, die von Barkhausen und Kurz (4) und die von Holborn (73), haben in der DEK-Meßtechnik schon Anwendung gefunden; so wurde erstere z. B. von Bock (10), Hellmann und Zahn (62) zur Bestimmung der DEK verwendet; letztere ist besonders durch die Untersuchungen von Walden und Mitarbeitern (161, 163) bei einer Resonanzmethode in Anwendung gebracht worden.

In ihrer Arbeit „Über die kürzesten mit Vakuumröhren herstellbaren Wellen" haben Barkhausen und Kurz (4) die Schaltung einer Glühkathodenröhre beschrieben, mit deren Hilfe man sehr kurze elektrische Wellen erzeugen kann. An das Gitter der Röhre wird eine hohe positive Spannung gelegt, an die Anode eine negative. Die von einer solchen Anordnung erregten Wellen ließen sich auf ein Lechersches Drahtsystem übertragen, indem an die Anode und das Gitter je ein blanker Draht befestigt wurde und beide parallel zueinander im Abstande 10 cm gezogen wurden. Beim Entlanggleiten mit einem Detektor beobtet man deutlich Maxima und Minima. Die sich auf den Drähten ausbildenden stehenden Wellen haben eine Länge von ca. 1 m. Steigerung der Heizstromstärke, auf deren Konstanz aber während des Betriebes der Röhre äußerst genau geachtet werden muß, bewirkt eine Verkleinerung der Wellenlänge; ähnlich wirkt auch Verkleinerung der Gitterspannung. Die Verfasser machen über die Entstehung der Wellen durch die beschriebene Anordnung folgende

Hypothese. Die aus dem Glühfaden austretenden Elektronen fliegen mit zunehmender Geschwindigkeit gegen das Gitter, welches sie aber zum Teil nicht treffen, sondern durchfliegen; da aber die Anode negativ geladen ist, können sie an dieselbe nicht herangelangen, sondern werden gebremst und vom positiven Gitter wieder zurückgezogen. Es soll nun um das Gitter herum zu einer Oszillation der Elektronen kommen, wodurch die elektrische Schwingung entsteht. Wieso sich die Schwingung aufrechterhält und sich kein Gleichgewichtszustand herstellt, kann nicht angegeben werden.

Jedenfalls zeigt sich, daß auch ein gewisser Einfluß der Röhrenform vorhanden ist; so haben Barkhausen und Kurz nur bei einer zylindrischen Anordnung der Röhrenbestandteile den Effekt finden können. Die kürzesten Wellen, welche mit einer Schott-K-Röhre hergestellt wurden, hatten eine Länge von 43 cm. Um noch geringere Wellenlängen zu erzielen, würde es nur nötig sein, die Röhre richtig zu dimensionieren. Scheibe (141) hat besondere Röhren hergestellt, und zwar mit Rücksicht darauf, mit der gleichen Röhre Wellen etwas verschiedener Länge herstellen zu können. Er konnte Wellenlängen zwischen 30 und 300 cm erreichen. In einer experimentellen Untersuchung über die Beugung ungedämpfter elektrischer Wellen an dielektrischen Zylindern haben Schaefer und Merzkirch (140) als Erreger Schott-Röhren in der Schaltung Barkhausen-Kurz verwendet und erreichten als kleinste Wellenlänge eine solche von 34 cm. Von Gill und Morell (48) wurden die günstigsten Bedingungen für die Erzeugung kurzer Wellen studiert; Pagliarneo (115) gibt eine Theorie des Barkhausen-Kurz-Effekts. In allerletzter Zeit beschäftigt sich mit diesem Problem M. T. Grechowa (Zeitschr. f. Phys. 35, 50, 1925).

Die nun zu besprechende Holbornsche Methode (73), welche zwar nicht bis zu 30 cm Wellen verwendbar ist, beruht auf folgendem Prinzip. Zwei Glühkathodenröhren sind so durch eine gemeinsame Schaltung verbunden, daß die Zuleitungen zu Anode und Gitter nur Gleichspannungen zuführen, aber keine Wechselspannungen, wodurch die Frequenz derselben durch die Leitungen nicht beeinflußt wird. Die Anoden der Röhren sind durch die Röhren L miteinander verbunden, gleichzeitig auch über den Kondensator C. Die Anodenspannung wird in der Mitte von L zugeführt. Die Gitter sind ebenfalls durch eine Spule verbunden; die Mitte derselben ist mit den Glühfäden durch einen hohen Widerstand (1000 bis 4000 Ohm) in Verbindung. Ist die Anordnung vollkommen symmetrisch gebaut, so liegen in den Spulenmitten Knoten der Wechselspannung und es fließen in den Batterie- und Gitterleitungen keine Wechselströme. Die Röhren arbeiten so, daß zwischen den Gittern und Anoden um 180° phasenverschobene Spannungen auftreten, also im Gegentakt (Gegentaktschaltung). Bei einer etwas veränderten Anordnung, welche die Übertragung der Schwingungen auf ein Lecher-System zuläßt, wurde von Holborn die Länge der entstehenden Schwingungen gemessen. Bei Entfernung der Sockel der Röhren konnte die Wellenlänge bis auf 2,4 m heruntergesetzt werden. Holborn bestimmte mit seiner Anordnung die DEK des Wassers, indem er zuerst die Wellenlänge in Luft, dann in Wasser maß; die Drähte führten durch einen Trog, der mit Wasser gefüllt wurde. Er erhielt als Mittelwert aus mehreren Messungen für destilliertes Wasser bei 17° C den Wert $= 81{,}5 \pm 0{,}2$.

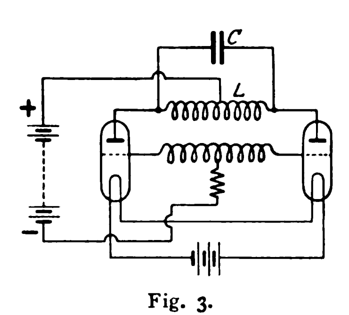


Fig. 3.

Will man die Holbornsche Schaltung zur Herstellung noch kürzerer Wellen verwenden, so muß man zu besonderen Röhrenformen greifen. Mesny (102) verwendet Spezialröhren, sogenannte „Hörnerröhren" (triodes à cornes, Radiola, Paris); bei welchen die Zuführungen zur Anode und Gitter nicht durch einen gemeinsamen Sockel mit der Heizleitung, sondern gesondert eingeführt werden, wodurch eine Kapazitätsverkleinerung der Röhre erreicht wird. Mesny erzielte auf diese Weise Schwingungen von der Länge 120 cm.

3. Resonanzmethoden. Die Gegentaktschaltung von Holborn hat Walden (163) bei einer Methode in Verwendung gebracht, bei welcher es möglich ist, auch etwas besser leitende Flüssigkeiten mit beträchtlicher Genauigkeit gegenüber früheren Methoden zu messen. Die Apparatur besteht aus einem Primär- und einem Sekundärkreis, die miteinander gekoppelt sind. Wenn die Eigenfrequenz des Sekundärkreises mit der Frequenz der auftreffenden Schwingung übereinstimmt, so entstehen im Sekundärkreis Schwingungen maximaler Amplitude, die durch einen Detektor und Galvanometer angezeigt werden. Die Einstellung der

Resonanz erfolgt durch Veränderung der Kapazität des Resonanzkreises mit Hilfe eines variablen Kondensators. Fig. 4 gibt ein Bild der Anordnung. I und II sind die beiden Schwingungskreise, III der Detektorkreis, G das Galvanometer, T ein Thermoelement, F der Flüssigkeits- und M der zu diesem parallel liegende Meßkondensator. Die nach der Holbornschen Methode erzeugten Schwingungen hatten eine Wellenlänge von 4,5 m. Die Messung der Wellenlänge erfolgte an einem Lecherschen Drahtsystem.

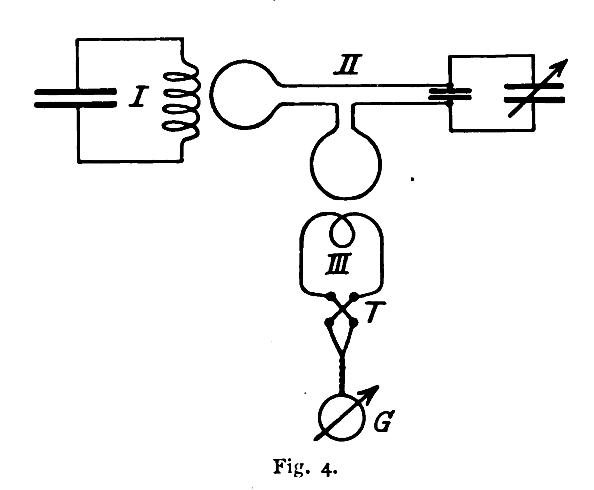


Fig. 4.

Der Resonanzkreis II besteht aus Kapazität und Selbstinduktion, die sehr klein sein müssen, damit man in den Frequenzbereich des Sendekreises I kommt. Die Selbstinduktion bestand daher einfach aus zwei Drahtschleifen von je 7 cm Durchmesser, von denen die eine die Kopplung mit dem Primärkreis, die zweite die Kopplung mit dem Detektorkreis vermittelte. Der in II liegende Meßkondensator hatte zwei Platten von der Größe 2 · 1,5 cm. Der Abstand derselben voneinander kann etwas verstellt werden. Zwischen den Platten befindet sich ein Glasplättchen, welches durch eine Schraubenspindel um $^1/_{100}$ mm nach vorwärts oder rückwärts verschoben werden kann. Auch der Flüssigkeitskondensator mußte so gehalten sein, daß seine Eigenkapazität klein ist. Walden verwendet eine von Fürth (38) angegebene Form. Die Kondensatorbelegungen bestehen nur aus zwei Platinstiften, deren Abstand 3 mm ist. In das kleine Gefäß wird immer die gleiche Flüssigkeitsmenge gebracht; das Volumen ist ca. 2 bis 5 ccm. Die herausragenden Enden der Platinelektroden tauchen in Quecksilbernäpfe. Der Detektorkreis enthielt ein Vakuumthermokreuz, bestehend aus der Kombination Eisen—Konstantan.

Der Gang der Messungen war folgender. Der Kondensator wurde mit Flüssigkeiten bekannter DEK geeicht. Dazu dienten Benzol-Azetongemische und auch reine Substanzen wie Schwefelkohlenstoff, Äthyläther usw. Es gelang Walden, bei Leitfähigkeiten bis zu 10^{-4}, was das Hauptsächliche ist, mit einer Genauigkeit von 1 Prom. die DEK wässeriger Lösungen einiger Salze zu bestimmen. Es erscheint fraglich, ob man über die DEK von besser leitenden Lösungen durch diese Methode, selbst bei Übergang zu noch rascheren Schwingungen, Aufschluß erhalten wird.

Lattey (93) hat den Einfluß der Leitfähigkeit von Lösungen auf folgende Weise zu eliminieren gesucht. Wenn ein Schwingungskreis

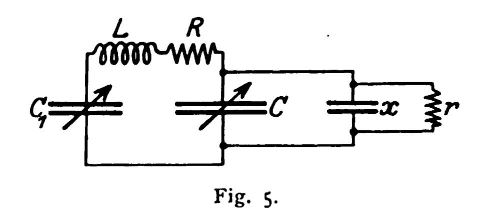


Fig. 5.

aus der Selbstinduktion L, dem Widerstand R und der Kapazität C, deren Widerstand r sei, besteht, so existiert zwischen der Amplitude der induzierten elektromotorischen Kraft E und der Amplitude des Stromes im Widerstand R die Beziehung

$$(E/i)^2 = Z^2 = \left(R + \frac{r}{1 + p^2 C^2 r^2}\right)^2 + \left(pL - \frac{1}{pC + \frac{1}{pCr^2}}\right)^2, \qquad (26)$$

wobei p die Frequenz bedeutet. Die Abstimmung des Kreises kann durch Änderung der Kapazität oder durch Änderung der Selbstinduktion erfolgen; Lattey verwendet jedoch eine Abstimmung durch Parallelschaltung eines Luftkondensators x zu C. Die Impedanz des Schwingungskreises von Fig. 5 ist

$$Z^2 = \left(R + \frac{1}{1 + p^2 r^2 (C + x)^2}\right) + \left(pL - \frac{1}{pC} - \frac{1}{pC + px + \frac{1}{pr^2(C + x)}}\right) \cdot \qquad (26')$$

Bei Entfernung von x und r geht dies über in

$$Z^2 = R^2 + (pL - 1/pC_1 - 1/pC), \qquad (26'')$$

Wenn die maximalen Ströme in diesen beiden Fällen i und I genannt werden und C_2 und C_0 die Werte der Kapazität C sind, bei welchen die Stromstärken maximal werden, so ist



$$\frac{C_0}{C_2 + x} = 1 - \frac{\left(\frac{\dot{I}^2}{i^2} - 1\right)}{K^2} = \frac{1}{K^2} \cdot \frac{r}{R}\left(\frac{\dot{I}}{i} - 1\right) =$$

$$= \frac{r/R}{r/R + \dot{I}/i + 1}. \qquad (27)$$

Dabei ist

$$K^2 = \left(L - \frac{1}{p^2 C_1}\right)/C_0 R^2.$$

Daher

$$\dot{I}/i = [K^2 + (1 + r/2R)^2]^{1/2} - \frac{r}{2R}$$

und

$$C_2 + x - C_0 =$$

$$\frac{C_0 R\left[1 - \frac{r}{2} R + \left(K^2 + \left(1 + \frac{r}{2} R\right)^2\right)^2\right]}{r}. \qquad (28)$$

Sobald dle Isolation des Dielektrikums eine vollkommene ist, ist $r = \infty$ und $C_2 + x - C_0 = 0$; also ist die rechte Seite von (28) ein Korrektionsglied.

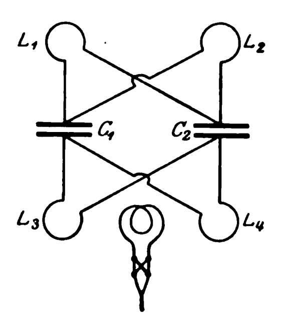


Fig. 6.

Die Fig. 6 zeigt die von Lattey verwendete Apparatur. L und R sind möglichst klein gehalten: L_1 und L_2 sind Induktivitäten, durch welche die Schwingungen von einem besonderen Sender auf die Apparatur übertragen werden. Sie sind mit je einer Belegung der Kondensatoren C_1 und C_2, deren andere Belegungen wieder mit den Selbstinduktionen L_3 und L_4 verbunden sind. Zwischen letzteren liegen zwei Schlingen eines dicken Kupferdrahtes, die mit einem Thermokreuz und Millivoltmeter verbunden sind. Über die von Lattey angestellten Messungen siehe weiter unten.

Eine Resonanzmethode hat auch Theodortschick (149) angewendet, um die DEK von Amyl- und Isobutylalkohol in einem Wellenbereich von 26 bis 182 m zu bestimmen. Als Schwingungserzeuger dient ein Röhrengenerator. Von Tank (148) wird eine Methode angegeben, deren Prinzip darin besteht, daß die Resonanz einer parallel geschalteten Selbstinduktion und Kapazität von einem Parallelwiderstand unabhängig ist. Die Resonanzanzeige erfolgt durch ein Dynamometer. Es lassen sich leitende Dielektriken messen, ohne daß eine Kompensation des Leitvermögens notwendig wäre. Angaben über gemessene DEK liegen nicht vor.

4. Die Ellipsoidmethode von Fürth (39, 40). Vor nicht allzulanger Zeit wurde von diesem Autor ein Kraftwirkungsverfahren angegeben, welches ermöglichen soll, auch die DEK von Substanzen beliebiger Leitfähigkeit zu messen. Es besteht in folgendem. Die Flüssigkeit von der DEK ε_0 und der Leitfähigkeit σ_0 befindet sich zwischen zwei parallelen, vertikal gestellten Platten, an die man konstante oder Wechsel-Potentiale anlegen kann. Zwischen den Platten hängt an einem Torsionsfaden ein Rotationsellipsoid einer beliebigen festen Substanz von der DEK ε und der Leitfähigkeit σ. Die Rotationsachse stehe zu den Kraftlinien unter einem Winkel von 45°. Bei Anlegen eines Feldes wird auf das Ellipsoid ein Drehmoment ausgeübt und dieses kann durch Messung der Verdrehung des Fadens mit Spiegel und Skala bestimmt werden. Für das Drehmoment ergibt sich der Ausdruck

$$D = 8\varepsilon_0 E^2 \sin 2\vartheta \cdot A. \qquad (29)$$

Man entnimmt der Formel, daß D der DEK der Flüssigkeit ε_0 proportional ist, aber unabhängig von der DEK ε der Elllipsoidsubstanz. μ ist das Verhältnis der Leitfähigkeiten $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ und a und b sind die Achsen des Ellipsoids. Der Ausdruck A enthält neben den immer gleichbleibenden Größen a und b noch das μ; der Übersichtlichkeit halber wurde Formel (29) in dieser Vereinfachung geschrieben. Das Drehmoment ist auch mit dem Quadrat der Feldstärke bzw. mit dem Quadrat der an die Platten angelegten Spannungen proportional. Dadurch wird es möglich, die Messungen mit Wechselspannungen ausführen zu können. Es läßt sich mit dieser Methode die DEK für beliebige Frequenzen bestimmen; man ist nur an eine obere Grenze der Frequenz gebunden, welche umso höher liegt, je größer die Leitfähigkeit der zu untersuchenden Substanz ist.

Fürth hat auch die Bedingungen aufgestellt, welche es ermöglichen sollen, selbst von bestleitenden Stoffen, wie z. B. Quecksilber, die DEK zu bestimmen. Es zeigt sich, daß das Achsenverhältnis des Ellipsoids möglichst extrem zu nehmen ist, das spezifische Gewicht möglichst klein, die Aufhängung möglichst empfindlich. Dabei wird der abgeplatteten Form des Rotationsellipsoids der Vorzug gegeben. Das Ellipsoid darf unter keinen Umständen etwa durch eine zylindrische Platte ersetzt werden,

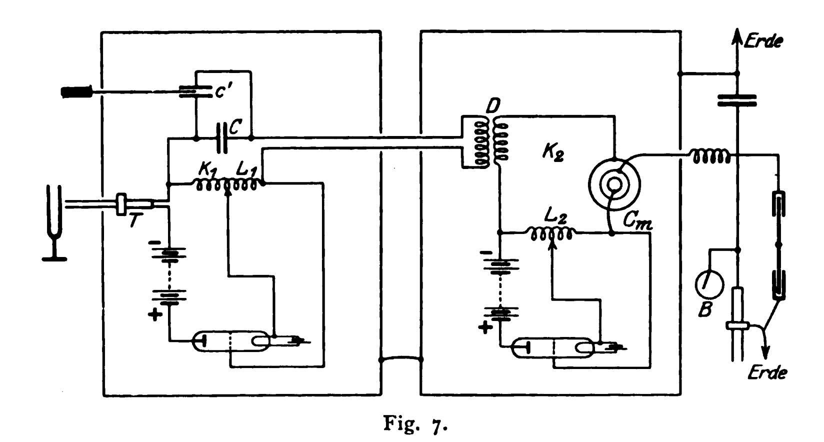


Fig. 7.

da sonst die Voraussetzung der Homogenität des Feldes im Aufhängekörper nicht erfüllt wäre.

Messungen nach diesem Verfahren liegen nur wenige vor; eine nur als provisorisch zu bezeichnende Apparatur enthielt ein Nickelellipsoid mit dem Achsenverhältnis 1 : 20. An die Platten wurden Spannungen eines fünfzigperiodigen Wechselstroms angelegt. Die Verwendbarkeit der Methode wurde durch Messungen an Wasser und Rohrzuckerlösungen bewiesen. Für die DEK des Wassers ergaben sich Werte zwischen 76 und 82, für Rohrzuckerlösungen die folgenden Zahlen, welche mit den vom gleichen Verfasser nach der zweiten Drudeschen Methode bestimmten in Übereinstimmung stehen.

Konzentration	DEK
20 Proz.	71
40 „	61,5
60 „	53

Die von Fürth (40) erhaltenen DEK für Natriumchloridlösungen sind an passender Stelle weiter unten besprochen.

5. Schwebungsmethoden. Kommt es darauf an, Unterschiede in der DEK einer Flüssigkeit zu finden, wenn dieselbe durch ein besonders hohes elektrisches Feld zum Teil polarisiert wird, wie es der Versuch von Herweg (64) zur Prüfung der Dipoltheorie (siehe Teil A, 3) verlangt, so müssen sehr empfindliche Methoden zur Anwendung kommen. Die Bestimmung einer DEK-Differenz von der Größenordnung 10^{-5} ist Herweg nur durch die Anwendung des Überlagerungsverfahrens der drahtlosen Telegraphie gelungen. Dieses besteht bekanntlich darin, daß die nicht hörbare am Empfänger ankommende Frequenz mit einer nur wenig verschiedenen Frequenz, die am Ort erzeugt wird, überlagert wird, so daß Schwebungen hörbarer Frequenz entstehen.

Wenn man mit einer Glühkathodenröhre ungedämpfte Schwingungen erzeugt, so ist die Frequenz gegeben durch die Thomsonsche Formel

$$\frac{1}{n} = T = 2\pi \sqrt{L \cdot C}.$$

Wirkt nun ein Schwingungskreis K_1 mit der Frequenz n_1 auf einen Schwingungskreis K_2, der die Frequenz n_2 erzeugt, so erhält man Schwebungen von der Zahl $n_1 - n_2$. Liefert also beispielsweise K_1 Schwingungen von der Frequenz $n_1 = 1\,000\,000$, der Kreis K_2 solche von der Frequenz $n_2 = 1\,001\,000$, so erhält man 1000 Schwebungen in der Sekunde; hört also den Ton der Schwingungszahl 1000. Eine Stimmgabel von der gleichen Frequenz wird mit dem gehörten Ton keine Schwebungen geben. Ändert sich jedoch die Frequenz n nur auf 1001001, so hört man den Schwebungston 999 und dieser gibt mit dem Stimmgabelton eine Schwebung pro Sekunde. Es gelang Herweg, eine Schwebung in zwei Sekunden zu beobachten und so eine Kapazitätsänderung in einem Schwingungskreis von der Größenordnung 10^{-5} zu messen. Dabei wird vorausgesetzt, daß während der Dauer der Messungen die Frequenzen n_1 und n_2 vollkommen konstant bleiben. Deshalb müssen alle kapazitiven Einflüsse streng vermieden werden. Auf konstante Heizspannungen und Anodenspannungen der verwendeten Senderöhren ist zu achten. Die ganze Apparatur steht in geerdeten Blechkästen (Fig. 7). K_1 und K_2 sind die beiden aufeinander arbeitenden Schwingungskreise. Parallel zum Drehplattenkondensator C liegt ein kleiner variabler Kondensator, dessen Kapazität durch ein zwischen den Platten verschiebbares, und zwar von außen bewegliches Glasplättchen verändert werden kann. Im Kreis K_2 liegt der Meßkondensator C_m, der aus drei konzentrischen Zylindern bestand. An den mittleren Zylinder konnte von einer Influenzmaschine

eine hohe Spannung angelegt werden. W ist ein variabler Graphitwiderstand zur Regulierung der Spannung, B ein Braunsches Elektrometer. Die Schwingungen des Kreises K_1 wurden auf K_2 durch die lose Koppelung D übertragen. Um das Telephon nicht direkt an das Ohr des Beobachters bringen zu müssen, wurde von demselben ein Gummischlauch nach außen geführt.

Herweg hat bei seinen Messungen eine Wellenlänge von 300 m ($n = 10^6$) verwendet, d. h. es lassen sich Kapazitätsänderungen von der Größenordnung 10^{-5} noch bestimmen, denn solche Kapazitätsveränderungen bewirken zwischen Telephon- und Stimmgabelton eine Schwebung in zwei Sekunden, wenn vorher auf Schwebungsfreiheit eingestellt wird. Herweg hat darauf hingewiesen, daß es notwendig wäre, um subjektive Fehler bei der Beobachtung der Schwebungen auszuschließen, eine objektive Methode einzuführen.

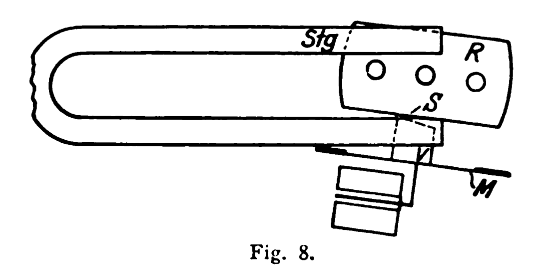


Fig. 8.

Eine solche bringt E. C. Fritts (36) bei einer der Herwegschen ähnlichen Methode zur Anwendung. Bei seiner Anordnung wird die Schwebungsfrequenz der zwei Schwingungskreise von den Selbstinduktionen derselben durch Spulen abgenommen und einem Detektor und Niederfrequenzverstärker zugeführt. Auf diese Weise kann der Beobachter sich in genügender Entfernung von den eigentlichen Schwingungskreisen während der Messung befinden. Die Schwebungsaufnahme geschieht nun in folgender Weise. Die Telephonmembran D trägt einen leichten Flügel V, der mit der Rasierklinge R einen keilförmigen Schlitz bildet. Eine Stimmgabel F bildet am anderen Ende des Spaltes einen ähnlichen Keil. Es bilden also der Flügel, die Stimmgabel und die Rasierklinge die Seiten eines dreiseitigen Schlitzes S (Fig. 8). Der Schlitz wird von zwei Lampen scharf beleuchtet; das Licht fällt auf einen Filmstreifen, der bewegt werden kann. Wenn die Stimmgabel und das Diaphragma vibrieren, wird der Schlitz periodisch in seiner Länge verändert; dadurch erhält man auf dem Film ein gezacktes Band, das sich aber verändert, wenn Schwebungen auftreten, also Stimmgabel und Membran nicht mehr im gleichen Takte schwingen. In der Frittsschen Publikation ist ein Filmstreifen abgebildet.

Eine größere Anzahl meist amerikanischer und englischer Autoren beziehen sich auf die Methode von Pungs und Preuner (122), welche ein Verfahren zur Messung kleiner Kapazitäten und Induktivitäten angegeben haben. Die Verfasser erzeugen die Schwingungen durch Glühkathodenröhren; die beiden Schwingungskreise sind durch einen Detektorkreis lose miteinander gekoppelt. In diesem liegt ein Blockkondensator und dazu parallel ein Telephon, in welchem die Überlagerungsfrequenz nach der Gleichrichtung im Detektorkreis hörbar wird. Auf den Telephonkreis wirkt nun aber noch ein dritter Schwingungskreis, und zwar ein Tonfrequenzsystem. Die zwei Schwingungen im Telephon geben wieder Schwebungen, wenn ihre Frequenz nicht übereinstimmt. Ist die Frequenz in einem Schwingungskreis konstant, so hat man ein empfindliches Mittel, um Veränderungen in der Frequenz des zweiten Schwingungskreises festzustellen. Pungs und Preuner haben darauf hingewiesen, daß sich diese Methode zur Messung kleiner Kapazitäts- und also zur Messung kleiner DEK-Änderungen wird anwenden lassen.

Über ein Resonanzschwebungsverfahren zur Bestimmung kleiner Kapazitäten berichtet W. Glitsch (49). W. Hammer (59) hat das Herwegsche Überlagerungsverfahren durch Verwendung eines Vibrationsgalvanometers verbessert. Von Jones und Tasker (84) wurde die Überlagerungsmethode unter Verwendung einer Braunschen Röhre benutzt. Aus der Änderung der Lissajousschen Figuren wird auf die Kapazitätsänderung geschlossen. Die Empfindlichkeit wird zu 1/1000 angegeben.

Zur Messung von DEK wurde das Schwebungsverfahren angewendet bei Herweg bei seinen schon erwähnten Untersuchungen über den Nachweis fertiger Dipole (64) und dielektrischer Eigenschaften belichteter Phosphore (65, 66), zum gleichen Zwecke von Gudden und Pohl (55, 56), dann weiteres von Cooper (22), Jones und Tasker (84), Compton und Zahn (21), Hyslop und Carman (75) u. a.

6. Verschiedene andere Methoden. Im Nachfolgenden seien noch einige Verfahren beschrieben, die vorläufig zumindest nur von geringerem Interesse sind. Eine Elektrometermethode zur Messung der DEK von Flüssigkeiten hat A. P. Carman (18) angegeben. Zwei zylindrische Quadranten C_1 und C_2 sind so aufgehängt, daß sie teilweise zwei festen zylindrischen Platten A und B gegenüberstehen. Um die DEK einer Flüssigkeit zu bestimmen,

bringt man den Kondensator AC_1 in diese Flüssigkeit und den anderen BC_2 in eine Eichflüssigkeit. Die Potentialdifferenzen $V_A - V_1$ und $V_2 - V_B$ für die Ablenkung o werden nach der Potentiometermethode erhalten. Die DEK ist dann proportional $(V_A - V_1)^2/(V_2 - V_B)^2 = R_1^2/R_2^2$; R_1 und R_2 sind die Widerstände der zwei Teile des Potentiometers. Für die DEK des Wassers erhält man bei 25- und 60-periodigem Wechselstrom den Wert 78,07.

Pocher (118) und Reich (124) (gemeinsam mit Pocher) geben eine Methode an, mit welcher sie Methylalkohol-Wassergemische gemessen haben. Sie beruht darauf, daß sich die Grundschwingung eines dünnen stabförmigen Leiters in einem Medium von der DEK ε auf den $\sqrt{\varepsilon}$-Teil verkleinert. Zwei Schwingungskreise von denen der eine als Erreger, der andere als Detektorkreis gebaut ist, sind durch einen Stab miteinander gekoppelt. Die Länge des Stabes ist veränderlich; taucht der Stab in ein Dielektrikum, so muß seine Länge geändert werden, damit die beiden Schwingungskreise wieder in Resonanz kommen. In einer von Wachsmuth (157) (nach Versuchen von Meßtorff) beschriebenen Apparatur wird die Eigenfrequenz einer Spule verwendet. Die aus drei Windungen bestehende Spule, deren Eigenfrequenz sich nach Drude berechnen läßt, hängt an Seidenfäden über einem Blondlotschen Schwingungskreis, dessen Frequenz sich leicht in weitem Umfange verändern läßt. Die Frequenz des Erregers wird einmal in Luft, dann in einem Gefäß, in welchem sich die Flüssigkeit befindet, zur Resonanz angeregt, die jeweilige Frequenz an einem Lecherdrahtsystem gemessen. Die DEK einiger organischer Substanzen gaben mit nach anderen Verfahren gewonnenen Werten Übereinstimmung. Besonders interessant sind die Messungen der DEK verflüssigter Gase, welche mit dieser Apparatur vorgenommen wurden (Vgl. C I 3).

H. Zahn (170) hat eine Methode zur Bestimmung der DEK sehr starker Elektrolytlösungen angegeben. Sie beruht auf den theoretischen und experimentellen Arbeiten von Cl. Schaefer und Merzkirch (140) über die Beugung elektrischer Wellen an dielektrischen Zylindern. Die Schaeferschen Untersuchungen zeigen, daß wenn eine ebene Wellenfront auf einen Zylinder eines dielektrischen Stoffes fällt, vor dem Zylinder und seitlich Interferenzen auftreten. Schaefer hat bei seinen Versuchen Wasser als Dielektrikum verwendet. Die von ihm verwendeten ungedämpften Wellen wurden nach der Schaltung von Barkhausen und Kurz erzeugt (vgl. B 2). — Die Zahnschen Versuche wurden mit gedämpften Wellen ausgeführt. Zur Erzeugung dienten kleine lineare Oszillatoren mit kurzen Funkenstrecken aus Kupferelektroden. Der Empfänger bestand aus einem Siliziumdetektor, der mit einem Drehspulengalvanometer verbunden war. Der Zylinder, ein Glasgefäß mit entsprechender Füllung, stand meist so, daß sich der Empfänger in ca. 6 cm Abstand befand. Das Verfahren eignet sich nur dazu, qualitativ erkennen zu lassen, welche von zwei Lösungen gleicher Leitfähigkeit die größere DEK hat. Die Möglichkeit der absoluten Messung von DEK mit dieser Methode scheint zweifelhaft zu sein. Zahn kann z. B. nur feststellen, daß eine gesättigte Lithiumchloridlösung eine kleinere DEK hat, als eine gleich leitfähige Natriumchloridlösung; der numerische Wert „muß sicher kleiner als 57 und wird wahrscheinlich kleiner als 42 sein". Von Hellmann und Zahn (62) wurde kürzlich über eine Methode berichtet, welche Ähnlichkeit mit der zweiten Drudeschen Methode hat und bei welcher kurze ungedämpfte Wellen, nach der Barkhausen-Kurzschen Methode erregt, verwendet wurden.

G. Falkenberg (33) hat eine sehr empfindliche Differentialschaltung zur Messung kleiner Kapazitäten beschrieben. Eine einfache Methode zur Bestimmung von Kapazitäten geben Karolus und Prinz Reuss (85) an. Sie beruht darauf, daß eine Glühkathodenröhre einen Sättigungsstrom hat. Lädt man mit diesem Strom eine Kapazität C in t Sekunden auf die Spannung V auf, so ist aus der Gleichung $C = I \cdot t/V$ die Kapazität zu entnehmen. Die unbekannte Kapazität kommt in den Anodenkreis und die Spannung, welche sie nach einer bestimmten Zeit angenommen hat, wird an einem statischen Voltmeter (Fadenelektrometer) abgelesen.

C. Meßergebnisse.

I. Gase.

Bei der Messung der DEK von Gasen mußte schon immer darauf gesehen werden, hochempfindliche Methoden zur Anwendung zu bringen. Die Schwierigkeiten sind hier freilich gering, weil die Gase durchwegs gute Isolatoren darstellen.

1. Temperaturabhängigkeit. Im Anschluß an die Debyesche Theorie der Dielektrika hat Jona (83) einige Gase und Dämpfe auf ihre Temperaturabhängigkeit hin untersucht. Die Messung erfolgte durch Kapazitätsbestimmung in der Brücke. Das Gas kam in einen Gastrog, der sich im Temperaturbad befand. Es war eine Änderung der Kapazität des Troges von $^1/_{100000}$ noch merkbar. Die

verwendeten Gase waren: Luft, Kohlendioxyd, Ammoniak, Schwefeldioxyd, Methylalkohol und Wasserdampf. Es wird nur auf die Genauigkeit der Werte relativ zueinander Gewicht gelegt. Ein Diagramm (Fig. 9) läßt die Abhängigkeit der DEK von der Temperatur am besten erkennen. Die experimentell gefundenen $(\varepsilon - 1)$ Werte in Funktion der Temperatur sind stark ausgezogen, die theoretischen $(\varepsilon - 1)$ sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Nur für Luft und Kohlensäure konnte eine Linearität gefunden werden. Bei den anderen Stoffen ist die Abweichung darin zu suchen,

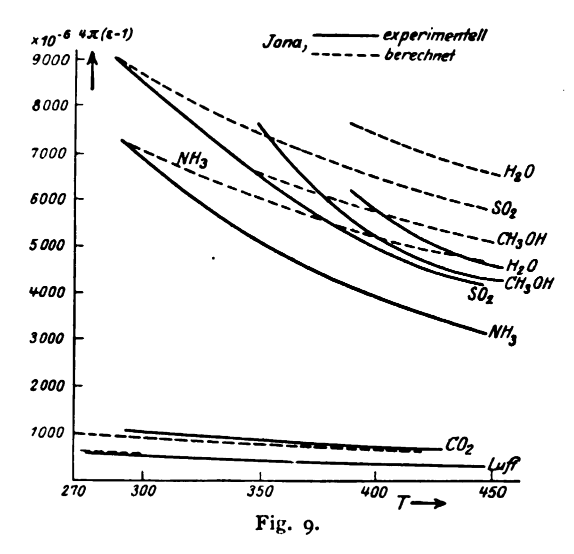


Fig. 9.

daß bei diesen Stoffen nicht nur Einzelmoleküle im Dampfzustand vorhanden sind, sondern Assoziationen stattfinden. Aus der Temperaturabhängigkeit können die Dipolmomente berechnet werden; diese sind in Tabelle III enthalten.

Mit der empfindlichen Überlagerungsmethode nach Pungs und Preuner (122) hat Weigt (166) die Temperaturabhängigkeit von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bestimmt und in Übereinstimmung mit der Debyeschen Theorie gefunden. C. T. Zahn (171) bestimmt mit der Überlagerungsmethode in einem größeren Temperaturintervall die DEK von HCl, HBr und HJ zwecks Prüfung der Debyeschen Theorie. Anschließend an eine Untersuchung von Compton und Zahn (21) beschäftigt sich die Zahnsche Arbeit ausführlich mit den theoretischen Grundlagen, welche Veranlassung zur Untersuchung der DEK der Halogenhydride wurden. Es handelt sich darum, genaue Werte für die elektrischen Momente dieser Molekülarten zu finden, um sie mit den effektiven Dipollängen, wie sie Kratzer aus den ultraroten Absorptionsspektren bestimmt hat, vergleichen zu können.

Der Gaskondensator konnte bis auf 10^{-3} mm evakuiert werden. Die Apparatur wurde auf ihre Verwendbarkeit durch Bestimmung der DEK von Luft, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff geprüft. Die DEK-Werte für die drei Gase HCl, HBr und HJ stehen in Tabelle IV; die Abhängigkeit von der Temperatur ist in guter Übereinstimmung mit der Debyeschen Formel. Über den Zusammenhang mit den infraroten Messungen vergleiche man Teil A, 4.

Tabelle IV.

Gas	T⁰ abs.	$(\varepsilon - 1)$ 760 mm	$(\varepsilon - 1)\, vT$
HCl	201,4	0,007482	1,110
	260,1	4716	1,169
	294,2	3792	1,205
	359,2	2672	1,266
	433,9	1948	1,347
	503,9	1526	1,423
	588,8	1182	1,505
HBr	217,5	0,004545	0,7835
	269,0	3209	0,8501
	294,4	2796	0,8840
	338,9	2228	0,9400
	478,5	1303	1,098
	599,1	0943	1,248
HJ	244,5	0,0026S7	0,5885
	295,1	2123	0,6776
	345,9	1760	0,7713
	474,6	1239	1,022
	612,2	9706	1,334

W. Herz (69) zeigt, daß sich die DEK von 33 Flüssigkeiten bei der kritischen Temperatur um einen fast konstanten Wert gruppieren, und zwar liegen sie zwischen 1,17 und 2,83.

Verain (155, 156) findet für die DEK der Kohlensäure in der Nähe des kritischen Punktes die DEK bei folgenden Temperaturen zu:

Temp.	Fl. ε	Gf. ε	Temp.	Fl. ε	Gf. ε
0⁰	1,58	1,04	30⁰	1,32	1,20
10⁰	1,54	1,07	31,4⁰	1,25	1,25
20⁰	1,48	1,11			

2. Druckabhängigkeit. Riegger (127) hat die Druckabhängigkeit der DEK einiger Gase bestimmt. Nach einer Methode von Rohmann und mit Hilfe des Kurzschlußdynamometers von Mandelstamm und Papalexi werden zwei Schwingungskreise aufeinander abgestimmt, solange der Meßkondensator gut evakuiert ist. Die nach dem Einlassen des Gases auftretende Frequenzänderung in einem Schwingungskreis wird mit dem Dynamometer kompensiert. Die Meßergebnisse sind in Tabelle V enthalten.

Tabelle V.

	Druck	$\varepsilon - 1$	$\varepsilon - 1$ red. auf 760 mm	$\varepsilon - 1$
Luft $t = -185{,}5^0$	200 400 600 760	0,000502 1002 1472 1887	0,001935 1915 1870 1887	$t = 17^0{,}5^0$; 760 mm 0,00055
Wasserstoff $t = -191^0$	400 600 760	0,000483 730 928	0,000932 926 928	$t = 16{,}5^0$; 760 mm 0,000253
Methan $t = -154^0$	400 600 760	0,00114 172 212	0,00217 218 212	$t = 16^0$; 760 mm 0,00884
Kohlendioxyd $t = -730^0$	400 600 760	0,000727 109 141	0,001387 138 141	$t = 18^0{,}5$; 760 mm 0,00094
Kohlenoxyd $t = -189^0$	400 600 760	0,001384 2086 263	0,00263 264 263	$t = 17^0$; 760 mm 0,00645

Occhialini und Bodareu (113) haben die DEK der Luft bis 350 Atm. aufwärts untersucht. Ihre Versuchsanordnung ist der von Lebedew nachgebildet. Der Meßkondensator war in eine Stahlgranate eingeschlossen. Gleichzeitig mit der DEK-Bestimmung erfolgte unter gleichen Bedingungen eine Dichtebestimmung. Für die DEK bezogen auf Normaldruck ergibt sich der Wert 1,000586. Waibel (159) hat in einem Druckbereich von 1 bis 40 Atm. die DEK der Luft gemessen und Konstanz des Clausius-Mosottischen Ausdrucks konstatieren können. Fritts (36) verwendet zu seinen Messungen die Überlagerungsmethode. Für die Schwebungsaufnahme hat er ein objektives, photographisches Verfahren ausgearbeitet (Siehe B 5). Die Ergebnisse der Messungen an fünf Gasen sind in der folgenden Tabelle VI enthalten. Er variiert nicht nur den Druck, sondern auch die Wellenlänge.

Tabelle VI.

Gas	Druck	Wellenlänge	DEK reduz. auf 0° und 760 mm
N_2	749	393	1,000546
	743	593	555
	742	1230	556
	756,5	593	558
	625	593	558
	482	593	557
O_2	748	393	1,000490
	750	593	505
	742	593	5111
	484	593	512
	337	593	512
H_2	747	605	1,000263
CO_2	730	605	1,000948
Luft	750	605	1,000540

Man erkennt, daß die DEK von Stickstoff zwischen den Wellenlängen 593 und 1230 keinen Unterschied zeigt. Die DEK-Werte von Luft, Stickstoff und Sauerstoff differieren um ca. 8 Proz. von den von Boltzmann und Rohmann gefundenen Werten, worauf der Verfasser hinweist.

Mit verschiedenen Wellenlängen hat Gill (47) die DEK der Luft nach einer Überlagerungsmethode bestimmt. Er erhält beim Druck 760 mm und der Temperatur 0° bei den folgenden Wellenlängen λ die DEK-Werte

λ	DEK
920	1,000658
1300	654
1760	654
4000	653

Eine Vergrößerung der Feldstärke um das fünfzehnfache ergibt keinen Unterschied.

A. P. Carman und C. T. Lorance (19) arbeiten mit der elektrisch-akustischen Interferenzmethode nach Pungs und Preuner (122). Für Luft erhalten die Verfasser eine DEK von 1,000772, für Kohlendioxyd 1,00099, für Leuchtgas 1,000601; alle Messungen bei normalem Druck. Die Verfasser haben sich bemüht, die von ihnen angewendete Methode vom anstrengenden Abhören frei zu machen, und zwar mit Hilfe des „Recording Ultra-Micrometers" nach J. H. Dowling.

3. Die DEK verflüssigter Gase. Meßtorff (103) hat mit seiner Methode der freihängenden Spule (siehe B, 6) die DEK von verflüssigten Gasen gemessen und folgende Werte erhalten:

Sauerstoff 1,51
Stickstoff 1,58
Luft 1,56

Im Laboratorium von Kamerlingh-Onnes wurden von diesem selbst in Gemeinschaft mit Breit (15) Untersuchungen über die DEK von flüssigem Wasserstoff und Sauerstoff bei der Frequenz 100000 angestellt. Die Messungen sind in den Tabellen VII und VIII zusammengestellt.

Wolfke und Kamerlingh-Onnes (169) berichten über die DEK von flüssigem Helium. Verwendet wurde eine von Wolfke ausgearbeitete Hochfrequenzmethode. Wegen der tiefen Temperaturen wurde ein besonderer Kryostat in Anwendung gebracht, der eigens für diesen Zweck gebaut war. Es ergibt sich eine DEK $1{,}048 \pm 0{,}001$. Der Druck war 765 mm.

Dieselben haben die Untersuchungen über den flüssigen Wasserstoff mit größerer Genauigkeit wiederholt und auch die DEK des festen Wasserstoffs gemessen. Verfolgt man das

Tabelle VII. Wasserstoff.

Druck	abs. Temp.	Dichte	DEK	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$
76,3	20,37	0,0708	1,211	0,928
76,7	20,38	708	1,220	0,964
76,7	20,38	708	1,214	0,946
17,7	16,30	749	1,229	0,943
76,1	20,36	709	1,220	0,964
7,1	14,42	767	1,236	0,951

Tabelle VIII. Sauerstoff.

Druck	abs. Temp.	Dichte	DEK	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$
77,2	90,29	1,145	1,463	0,1167
15,2	77,12	1,210	1,493	0,1167
13,2	76,19	1,214	1,496	0,1169
76,0	90,11	1,146	1,464	0,1168
41,0	84,61	1,174	1,478	0,1172
25,0	80,70	1,193	1,487	0,1172
9,6	74,16	1,223	1,504	0,1176
5,4	70,75	1,239	1,510	0,1173

Verhalten der DEK beim Übergang des Wasserstoffs vom flüssigen zum festen Zustand, so ergibt sich folgendes Bild:

Druck	Temp. abs.	DEK
755	fl. 20,33	1,225
357	18,05	1,234
80	14,61	1,241
58	fest 14,0	1,248
42	13,5	1,224
35	13,3	1,212
32	13,2	1,211

Es folgt daraus, daß die DEK von flüssigem Wasserstoff mit fallender Temperatur bis zur Nähe des Schmelzpunktes, wo sie den höchsten Wert erreicht, zunimmt und von da ab trotz Temperatursteigerung wieder abnimmt.

4. Die DEK von Dämpfen. Die DEK von ca. 40 Dämpfen hat Pohrt (119) untersucht. Zur Messung verwendete er eine von Lebedew angegebene Brückenmethode. Die Versuchstemperatur war fast durchwegs 100° C. Folgende Zusammenstellung gibt die von Pohrt erhaltenen Werte in Vergleich gesetzt mit älteren Versuchsresultaten.

Substanz	Temp.	Klemenčič	Lebedew	Baedeker	Pohrt
Luft	0	1,000586	—	—	1,000568
CO	0	1,000695	—	—	1,000700
CO_2	0	1,000984	—	—	1,000994
Methan	0	1,000953	—	—	1,000886
Äthylen	0	1,001456	—	—	1,001423
Benzol	100	—	1,0027	1,00293	1,000274
Äthylalkohol	100	—	1,0065	1,00647	1,000606
Methylalkohol	100	—	1,0057	1,00600	1,000566
Chloräthyl	0	1,00552	—	—	1,01420
Bromäthyl	0	1,01546	—	—	1,01500

Es sei, an dieses Kapitel anschließend, erwähnt, daß Anderson (1) durch gewisse Überlegungen dazu gebracht wird, der Sonnenkorona eine DEK in der Größenordnung 10^{18} zuzuschreiben.

II. Flüssigkeiten und Lösungen.

1. Temperaturabhängigkeit. Eine besondere Experimentaluntersuchung wurde von Isnardi (76, 77) unternommen, um die Temperaturabhängigkeit verschiedener Substanzen zu bestimmen und mit den Theorien von Debye (24) und Gans (45, 46) zu vergleichen. Er verwendete zu seinen Messungen eine Resonanzmethode. Ein Induktorium lieferte die Energie an einen Schwingungskreis, in welchem sich eine Löschfunkenstrecke, eine variable Kapazität und eine Selbstinduktion befand. Dieser Kreis ist mit dem Primärkreis, welcher den Flüssigkeitskondensator enthält, stark gekoppelt. Der Primärkreis steht in loser Koppelung mit dem Sekundärkreis, in welchem sich der geeichte Meßkondensator befindet. Zur Resonanzanzeige diente ein Kurzschlußdynamometer. Der Flüssigkeitskondensator bestand aus 50 Kreisplatten von 4 cm Durchmesser; Verkleinerung der Kapazität konnte durch Benützung von nur wenigen Platten erreicht werden. Ein anderer oft benützter Kondensator bestand aus zwei vertikal gestellten rechteckigen Platten von 50 cm² Querschnitt. Bei der Messung von Substanzen in festem Zustand konnten dieselben in diesem Kondensator eingefroren werden. Der Kondensator wurde während der Messungen in einem Dewarschen Gefäß untergebracht; es enthielt als Temperaturbad für Temperaturen oberhalb 20° C ein elektrisch heizbares Mineralöl. Für Temperaturen bis — 80° diente zum Abkühlen flüssige Kohlensäure und Äther, bis — 60° Petroläther, in welchem eine Kupferschlange lag, welche von flüssiger Luft durchströmt wurde. Schließlich wurden auch Messungen bei der Temperatur der flüssigen Luft vorgenommen. Wo es notwendig war, wurden auch die Dichten der Stoffe bei den verschiedenen Temperaturen geprüft, und zwar mit einem besonderen Pyknometer.

Sehr genaue Messungen im Temperaturbereich — 186° bis + 18° hat Isnardi an Äthyläther vorgenommen und seine Messungen durch ältere Messungen von Tangl bis + 160° ergänzt. Fig. 10 zeigt die Temperaturabhängigkeit. Die DEK erreicht ihren höchsten Wert bei — 108°, fällt dann rasch bis 115° und bleibt dann im festen Zustand bis — 186° konstant.

Die Tabelle IX enthält außer den Temperaturen und der DEK noch die Werte für die entsprechenden spezifischen Volumina $v = 1/d$ nach den Angaben von Seitz, Altertum und

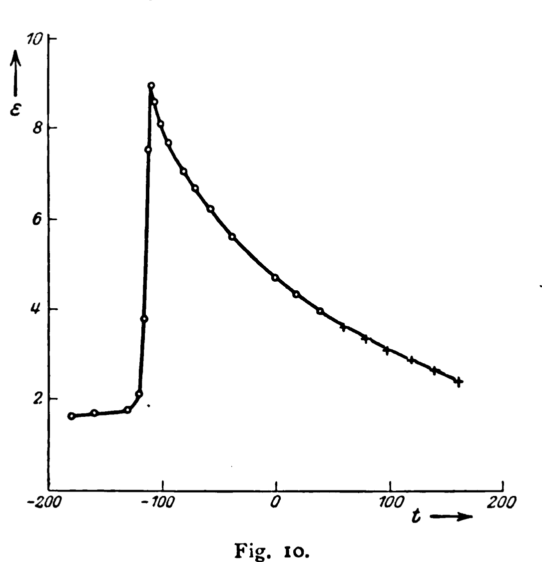


Fig. 10.

Lechner, für die hohen Temperaturen nach Young. In der vorletzten Kolonne stehen die Werte für die Clausius-Mosottische Beziehung, deren Inkonstanz auffällig ist. Die von

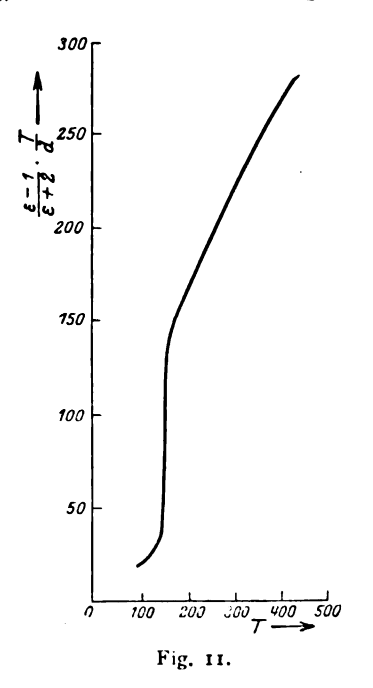


Fig. 11.

Debye verlangte Linearität des in der letzten Gruppe stehenden Ausdruckes ist, wie noch deutlicher Fig. 11 zeigt, nicht erfüllt.

Deshalb versucht Isnardi seine Ergebnisse mit der Theorie von Gans in Einklang zu

Tabelle IX (Äthyläther).

t	T	DEK	v	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{d}$
160	433	2,408	2,0290	0,9481	280,6
140	413	2,658	1,8547	0,6601	272,7
120	393	2,890	1,7343	0,6707	263,4
100	373	3,122	1,6378	0,6785	253,1
80	353	3,375	1,5639	0,6911	243,9
60	333	3,652	1,5039	0,7056	234,9
40	313	3,466	1,4507	0,7211	225,7
18	291	4,389	1,3981	0,7415	215,8
0	273	4,683	1,3589	0,7489	204,4
— 36	237	5,580	1,2909	0,7800	184,8
— 56	217	6,251	1,2570	0,7999	173,6
— 70	203	6,703	1,2343	0,8088	104,2
— 80	193	7,049	1,2188	0,8148	157,3
— 94	179	7,705	1,1983	0,8279	148,2
— 106	173	8,143	1,1890	0,8374	144,8
— 106	169	8,629	1,1807	0,8474	141,5
— 108	165	8,950	1,1779	0,8551	141,1
— 110	163	7,509	1,1749	0,8042	131,5
— 115	158	3,750	1,1680	0,5584	88,28
— 120	153	2,100	1,1608	0,3114	47,68
— 130	143	1,752	1,1469	0,2298	32,88
— 160	113	1,655	1,076	0,1929	21,82
— 186	87	1,650	1,076	0,1916	16,65

bringen. In dieser Theorie (siehe oben A, 1) erhält man für den Clausius-Mosottischen Ausdruck den Wert aus Formel (9). C ist der Beitrag der durch das äußere Feld bedingten Änderungen der quasielastischen Bindungen, der zweite Ausdruck rechts gibt den Beitrag der Orientationen der permanenten Momente wieder. Die Orientationen werden wegen des großen Trägheitsmoments des Moleküls keinen merklichen Beitrag zum Brechungsexponenten n liefern, da die Schwingungszahl der optischen Wellen sehr groß ist. Es ist

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d} = \frac{C}{1-\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}},$$

d. h. daß sich C aus der Dispersionskurve unter der Annahme berechnen läßt, daß λ_0 die ultraviolette Eigenwellenlänge ist, die den elektrischen Deformationen der Moleküle durch das äußere Feld entspricht. Wenn man $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$ so zerlegt, daß die Beiträge der Deformationen und Orientationen gesondert geschrieben werden, so erhält man

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d} = \frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}\cdot\frac{1}{d} + \frac{\varepsilon_2-1}{\varepsilon_2+2}\cdot\frac{1}{d},$$

so daß

$$\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}\cdot\frac{1}{d} = C; \quad \frac{\varepsilon_2-1}{\varepsilon_2+2}\cdot\frac{1}{d} = \frac{A}{T}\,\Phi\left(\frac{T}{B}\cdot\sqrt{\frac{1-\gamma d}{d}}\right).$$

Da sich C optisch bestimmen läßt, stehen die zwei Konstanten A und B zur Verfügung, um

Tabelle X (Äthyläther).

T	$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{d}$	$\frac{1}{A} \cdot \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{d}$	$\frac{1}{B} \cdot \frac{T}{\sqrt{d}} \sqrt{1 - \gamma d}$
433	0,3520	152,4	0,3990	1,1560
413	0,3640	150,3	0,3935	1,0500
393	0,3741	147,0	0,3849	0,9640
373	0,3824	142,6	0,3733	0,8875
353	0,3990	139,4	0,3650	0,8190
333	0,4095	136,4	0,3571	0,7562
313	0,4250	133,0	0,3482	0,6967
291	0,4455	129,6	0,3394	0,6348
273	0,4528	123,6	0,3236	0,5860
237	0,4839	114,7	0,3002	0 4833
217	0,5039	109,3	0,2861	0,4460
203	0,5127	104,1	0,2725	0,4129
193	0,5187	100,1	0,2620	0,3899
179	0,5318	95,19	0,2492	0,3580
173	0,5413	93,64	0,2452	0,3446
167	0,5514	92,08	0,2411	0,3315
165	0,5590	92,23	0,2415	0,3270
163	0,5081	82,82		
158	0,2623	41,44		
153	0,0153	2,34		
143	— 0,0663	— 9,48		
113	— 0,1032	— 11,66		
87	— 0,1045	— 9,10		

die theoretische Kurve mit den Versuchsergebnissen zu vergleichen. Die Konstanten drücken sich durch Formel (10) aus. Für C erhält Isnardi unter Verwendung des Wertes

$$\lambda_0 = 87{,}83\ \mu\mu : C = 0{,}29606.$$

Wenn man den Wert C als Betrag der Deformationen von $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$ abzieht, so bleibt der Betrag der Orientationen übrig. Die Werte für diese $\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ und $\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{d}$ stehen in Tabelle X. Für den flüssigen Zustand haben die Konstanten A und B die Werte 138,9 und 515,2, so daß für γ aus (11) der Wert 0,1354 folgt. Mit diesen Größen sind die Ausdrücke der letzten Kolonnen berechnet. Das Diagramm (Fig. 12) zeigt den Zusammenhang der beiden Ausdrücke und eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Eine analoge Besprechung der Meßresultate wie bei Äthyläther erfolgt auch für die anderen von Isnardi gemessenen Substanzen. Bei Chloroform zeigte sich, daß die DEK bei -60^0 ihren höchsten Wert erreicht, dann bei weiterem Abkühlen rasch fällt und im festen Zustand langsam abnimmt. Die Clausius-Mosottische Beziehung gilt nicht, auch die Debyesche Formel wird dem experimentellen Befund nicht gerecht, wohl aber die Theorie von Gans. Bei Toluol zeigt sich die DEK als lineare Funktion nur im flüssigen Zustand. Das Festwerden bedingt nur einen geringen Abfall und im festen Zustand bleibt die DEK konstant.

Tetrachlorkohlenstoff wurde zwischen -186^0 und $+62^0$ gemessen und zeigt im festen wie im flüssigen Zustand Gültigkeit der Clausius-Mosottischen Beziehung. Die Messungen am Benzol erfolgten in einem Temperaturbereich von -186^0 bis $+55^0$. Bei diesem Stoff sowie bei Metaxylol und Schwefelkohlenstoff ist

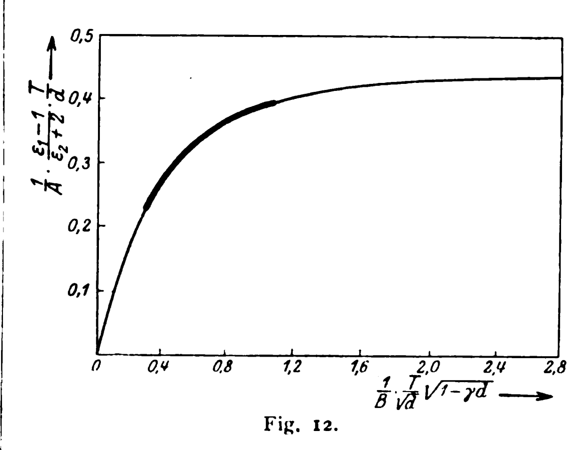


Fig. 12.

die Clausius-Mosottische Beziehung erfüllt, also kein Anhaltspunkt für die Annahme fester Dipolmomente gegeben. Es läßt sich daher zusammenfassend sagen, daß Äther und Chloroform Moleküle mit permanenten Momenten haben. Auch bei Toluol scheinen Dipole vorhanden zu sein. Hingegen sind bei den anderen untersuchten Substanzen keine solchen vorhanden.

Graffunder (50) hat mit einer empfindlichen Schwebungsmethode die DEK von Benzol,

Aceton und Glyzerin in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Bei Verwendung reinsten Benzols, dessen Leitfähigkeit besonders geprüft wurde, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Messungen Isnardis bis auf Temperaturen kurz oberhalb des Schmelzpunktes. Während Isnardi dort eine kräftige Zunahme der DEK findet, kann Graffunder eine solche nicht beobachten. Der Clausius-Mosottische Ausdruck zeigt eine geringe Zunahme mit der Temperatur. Die Messung von Aceton erfolgte

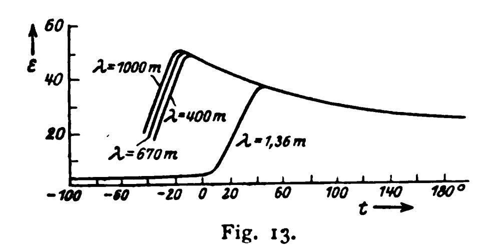


Fig. 13.

zwischen den Temperaturen — 32,9° und + 54,0°. Debye schließt aus den Abegg-Seitzschen Werten, da der Ausdruck $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ eine starke Abhängigkeit mit der Temperatur zeigt, daß Aceton Dipolmoleküle hat; unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Dichte zeigt Graffunder, daß dies nicht der Fall ist.

Die Messungen an Glyzerin sind darum interessant, weil bei tiefen Temperaturen die nach der Debyeschen Theorie der anomalen Dispersion zu erwartende Umkehr des Temperaturgangs der DEK zu erwarten ist. Bei drei verschiedenen Wellenlängen wurde festgestellt, daß es eine anomale Dispersion gibt, welche sich wegen der großen Zähigkeit bis in das Gebiet der langen Wellen verschiebt. Fig. 13 zeigt die Abhängigkeit der DEK von der Temperatur für drei verschiedene Wellenlängen. Sowohl bei Diskussion nach der Theorie von Debye als auch nach der von Gans scheint das Glyzerin kein Dipolmoment zu haben. Jedoch kann dieses Ergebnis und das an Aceton durch Assoziation der Moleküle vorgetäuscht sein. Die beim Glyzerin beobachtete anomale Dispersion macht zumindest bei diesem die Existenz von Dipolmolekülen sehr wahrscheinlich. Daher glaubt Graffunder, daß im allgemeinen wegen der Möglichkeit einer Polymerisation eine Entscheidung über den Dipolcharakter einer Substanz aus der Temperaturabhängigkeit der DEK nicht ohne weiteres entscheidbar ist. In der Fig. 13 ist auch eine von Bock (10) erhaltene Kurve eingetragen, welche zu einer weit kleineren Wellenlänge gehört, sich aber gut in die Figur einfügt.

In einer Arbeit über den Zusammenhang zwischen dem dielektrischen Verhalten und den molekularen Assoziationen einiger Flüssigkeiten macht Luise Lange (92) Mitteilung von Untersuchungen der DEK von Flüssigkeitsgemischen organischer Substanzen in Abhängigkeit von der Temperatur. Da Debye überall dort, wo Unstimmigkeiten mit seiner Theorie bestehen, dieselben auf Assoziation zurückführen will, hat die Arbeit den Zweck, diese Anschauung zu unterstützen. Wenn nämlich Assoziationen auftreten, so können durch die Zusammenlagerung Doppel- und Mehrfachmoleküle entstehen, welche größere oder kleinere Momente als das einzelne Molekül tragen können. Der Grad der Assoziation wird sich aber wieder mit der Temperatur ändern.

Untersucht wurden organische Flüssigkeiten, deren Dichte man unabhängig von der Temperatur durch Auflösen in einem dielektrischen normalen Lösungsmittel verändern kann. Als Lösungsmittel diente das sicher dipolfreie Benzol, auch Schwefelkohlenstoff. Gelöst wurden: Nitrobenzol, Pyridin, Äther, Propylalkohol usw. Man kann für die Assoziationen zwei Möglichkeiten annehmen; zwei Moleküle legen sich so aneinander, daß ihr Moment Null wird (a) oder gleich dem doppelten des einzelnen Moleküls (b). Die beiden Fälle zeigt Fig. 14. Die Verfasserin zieht aus ihren Beobachtungen den Schluß, daß Nitrobenzol und Pyridin, vielleicht auch Amylalkohol nach dem ersten Typus, Alkohole sich nach dem zweiten Typus assoziieren. Die von Lange berechneten Dipolmomente sind in Tabelle III eingetragen.

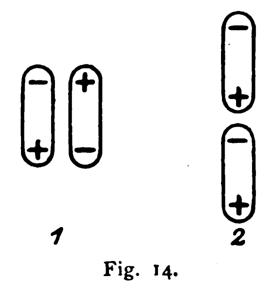


Fig. 14.

Die Temperaturabhängigkeit der DEK mehrerer Stoffe untersucht auch E. H. L. Meyer (104) mit einer Resonanzmethode. Er findet weder mit der Debyeschen (24) noch mit der Boguslawskischen Theorie (11) Übereinstimmung. Jezewski hat bei Temperaturen zwischen 270° und 470° die DEK von Glyzerin, Anilin und Nitrobenzol untersucht. Bell und Poynton (6) untersuchten die Temperaturabhängigkeit der DEK von Castoröl, Olivenöl und Leinöl. Mit der Schwebungsmethode erhielten sie für diese Flüssigkeiten folgende in Tabelle XI eingetragene Werte.

Tabelle XI.

Castoröl		Olivenöl		Leinöl	
Temp.	DEK	Temp.	DEK	Temp.	DEK
17,5	4,86	18,5	3,21	19	3,24
57,2	4,50	62,5	3,12	62,5	3,15
68,5	4,36	75	3,06	88	3,04
100	4,20	92,5	3,12	114	2,96
121,5	4,05	121	2,94	136	2,95
144	3,82	146	2,87	158	2,82
161	3,76	172	2,79	174	2,81
185	3,56				

Im Temperaturintervall von rund 17^0 bis 190^0 beträgt der Temperaturkoeffizient für Castoröl 0,0015, für Olivenöl 0,0008 und für Leinöl 0,0009.

Bei tiefen Temperaturen hat L. C. Jackson (78) die DEK einiger organischer Substanzen untersucht. Zur Messung wurde eine Schwebungsmethode verwendet. Für folgende Stoffe sind die gefundenen DEK neben den DEK bei normaler Temperatur eingetragen (Tabelle XII).

Tabelle XII.

Substanz	abs. Temp.	DEK	DEK bei gew. Temp.
Methylformiat . . .	78,65	2,56	8,87
Äthylformiat	81,3	2,40	8,27
n-Propylformiat . .	79,5	2,39	7,72
n-Butylformiat . . .	78,7	2,43	—
Methylacetat	77,3	2,58	7,03
Äthylacetat	79,15	2,48	5,85
n-Propylacetat . . .	80,9	2,42	5,65
n-Butylacetat	77,6	2,41	5,00

Während die DEK-Werte sich bei normaler Temperatur noch deutlich voneinander unterscheiden, sind sie bei tiefen Temperaturen schon alle fast gleich.

Die Temperaturabhängigkeit der DEK von Wasser und wässerigen Lösungen bestimmt L. Kockel (90). Zur Messung wird die von Joachim (82) verbesserte Nernstsche Methode benutzt. In der Fig. 15 sind die Temperatur-DEK-Kurven für Wasser, verschieden konzentrierte Rohrzuckerlösungen und verschieden konzentrierte Harnstofflösungen abgebildet. Bei letzteren gelingt die Beobachtung merkwürdigerweise nur bis 35^0 C, denn nur unterhalb dieser Temperatur sind die Kurven reproduzierbar. Bei höherer Temperatur werden die Lösungen unbeständig; die Leitfähigkeit bleibt auch nicht konstant, obzwar eine chemische Veränderung der Harnstofflösung nicht nachweisbar ist. Eine Besprechung der Resultate nach der Debyeschen (24) und Gansschen (45) Theorie zeigt, daß mit ersterer keine, mit letzterer nur eine angenäherte Übereinstimmung besteht.

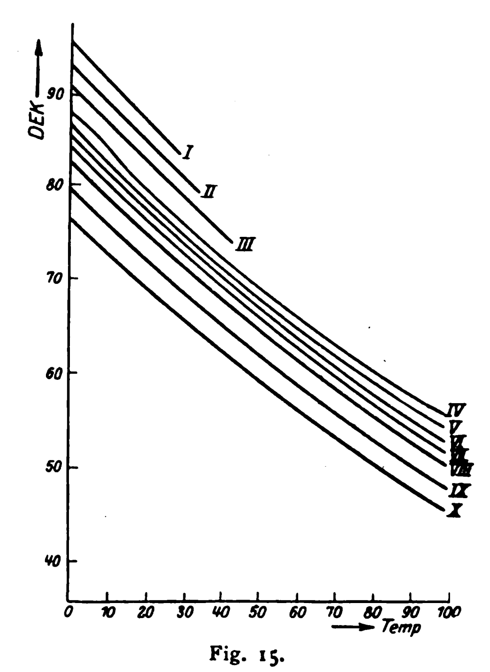


Fig. 15.

Harnstofflösungen: I = 5 Proz. II = 10 Proz. III = 15 Proz.
Wasser: IV
Zuckerlösungen: V = 5 Proz. VI = 10 Proz. VII = 15 Proz. VIII = 20 Proz. IX = 30 Proz. X = 40 Proz.

2. Abhängigkeit der DEK vom Druck. Etliche Arbeiten beschäftigen sich mit der Abhängigkeit der DEK vom Druck. Ältere Messungen von Röntgen, Ratz u. a. konnten für Wasser bzw. Äther, Benzin usw. keine Änderung der DEK in einem Druckintervall von 300 Atm. beobachten. Falkenberg (32) hat nun mit dem von Rukop (131) konstruierten Sender gearbeitet und ihn mit der Drudeschen Anordnung kombiniert. Er untersucht die Substanzen: Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton. Die bei den Messungen verwendete Wellenlänge war 5 m. Eine Tabelle gibt einen Überblick über die Gültigkeit der drei Refraktionsformeln $\frac{n-1}{d}$ = konst.; $\frac{n^2-1}{d}$ = konst.; $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ = konst. Für Wasser und Alkohole ist nur $\frac{n^2-1}{d}$ konstant. Die mittlere Änderung der DEK pro 1 Atm. Druckdifferenz ist für die Wellenlänge 5 m in Tabelle XIII angegeben.

Die Druckabhängigkeit von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Hexan und zur Kontrolle von Luft untersucht F. Waibel (159). Er verwendet eine empfindliche Resonanzmethode; die ungedämpften Wellen werden von einer Elektronenröhre er-

Tabelle XIII.

Flüssigkeit	Temp.	Druck-intervall	$\Delta\varepsilon$ pro 1 Atm. Druckdifferenz in Proz.
Wasser	16,3	7—200	0,0046
Äthylalkohol .	20,0	15—200	0,0097
Methylalkohol	18,0	15—200	0,0102
Aceton	20,0	15—200	0,016

zeugt. Das Druckbereich reichte von 1 Atm. bis 130 Atm. Für die drei Flüssigkeiten ergab sich schwach ausgeprägter, quadratischer Verlauf der Druckabhängigkeit der DEK.

Das Waibelsche Untersuchungsverfahren gestattete nur sehr wenig leitende Substanzen zu messen. M. Grenacher (52) benutzt eine Schwebungsmethode mit sehr hochfrequenten Schwingungen. Zur Eichung des Druckkondensators diente Benzol; die Kapazität des Meßkondensators konnte durch Änderung des Luftdruckes im demselben verändert werden. Für Nitrobenzol, Nitrotoluol, Brombenzol, Äther und Chloroform wurde eine größere Druckabhängigkeit der DEK gefunden als für Toluol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Die erstgenannten Stoffe sind nach einer von E. H. L. Meyer (104) gebildeten Anschauung über den Einfluß gewisser Kohlenstoffatome auf das elektrische Moment von organischen Molekülen Dipolsubstanzen (vgl. C, II, 6).

Gleichzeitig mit der letzterwähnten Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Charlotte Franke (35), welche die DEK einiger organischer Flüssigkeiten bis zu 800 Atm. verfolgt. Für diese hohen Drucke mußte ein besonderer Druckkondensator konstruiert werden. Zur Messung konnte eine gewöhnliche Resonanzmethode nicht verwendet werden, weil die großen Eisenmassen der Bombe sehr stark dämpften. Es wurden die DEK von Benzol, Hexan, Heptan und Tetrachlorkohlenstoff zwischen 50 und 800 Atm. gemessen. Die DEK nimmt mit dem Druck schwach zu. Benzol wurde auch im festen Zustand untersucht. Der Clausius-Mosottische Ausdruck nimmt bei Benzol im angegebenen Druckbereich um ca. 2,25 Proz. ab. (Ortvay findet bei 500 Atm. eine Abnahme von 1,17 Proz.)

3. DEK einiger Substanzen. A. Sachanov und J. Prscheborowsky (132) untersuchten einige Lösungsmittel mit kleinen DEK. Ersterer hatte schon früher gezeigt, daß die Molarleitfähigkeit von Stoffen, die in Lösungsmitteln von kleiner DEK gelöst sind, mit steigender Verdünnung abnimmt. Zu einer weiteren Prüfung dieser Regelmäßigkeit wurden untersucht (nebenstehend die DEK):

Chloroform 4,7 Bromal 7,5 Orthotoluidin 6,0
α-Brombuttersäure 7,2 Isobuttersäure 2,6

Gelöst wurden die Stoffe: Tetraäthylammoniumjodid, Silbernitrat, Lithiumchlorid usw.

Sayce und Briscoe (134) untersuchten die DEK von Benzin bei einer Frequenz $63 \cdot 10^3$ und bekommen $\varepsilon = 2{,}2389$. Schlundt und Underwood (142) erhalten für die DEK des flüssigen Wasserstoffjodids bei 19° den Wert 2,65. Eine Reihe organischer Substanzen wurden von F. Michaud und A. Balloul (106) untersucht. Mary E. Lear (94) bestimmt die DEK von Germaniumtetrachlorid nach der Drudeschen Methode und findet bei 30° C den Wert 2,65. Theodortschick (149) hat bei zwei Wellenlängen die DEK von Amylalkohol und Isobutylalkohol gemessen (vgl. B, 3). Von O. Klein (89) wurde experimentell nachgewiesen, daß Lösungen verschiedener Alkohole in Benzol die gleiche DEK haben, wenn die Alkohole zu der gleichen Molekularnormalität aufgelöst sind. Mit Hilfe der in Teil B, 3 beschriebenen Methode haben Walden und Werner (162) die DEK von gechlorten Paraffinen und Olefinen untersucht. Dichloräthylen zeigt z. B. einen auffallenden Unterschied in den DEK seiner Isomeren, indem die cis-Form die DEK 3,67, die trans-Form die DEK 7,55 hat. Mit einer von der Nernstschen etwas verschiedenen Methode haben Grimm und Patrick (53) die DEK von organischen Substanzen beim Siedepunkt bestimmt. Der Druck war 760 mm. Für die innere Verdampfungswärme — λ_i berechnen die Verfasser aus der Formel von Bakker:

$$\lambda_i = C.R.T. \lg \frac{V_2}{V_1 - b}$$

die C-Werte. Um zu zeigen, inwiefern C eine Konstante ist, ist dieser Wert neben den DEK in Tabelle XIV eingetragen.

4. Absorption und Dispersion. Die Colleysche Verbesserung der Drudeschen Anordnung hat die Bestimmung von Dispersion und Absorption erst leicht möglich gemacht. Sie führte zur Entdeckung der selektiven Absorption im Spektrum der Hertzschen Wellen. Romanoff, der schon früher die Absorption einiger Alkohole bei Wellenlängen zwischen 50 und 100 cm bestimmt hatte, setzt in einer neueren Arbeit (129) diese Untersuchungen fort. Er verwendet den Colleyschen Vibrator. Die Wellen werden auf ein Lechersches Drahtsystem übertragen. Die durch die Absorption der Wellen entstehende Erwärmung des Dielektrikums wird mit einem besonderen Thermoelement bestimmt. Die Messungen erstrecken sich auf die ersten fünf Alkohole der Fettreihe. Für alle untersuchten Alkohole zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge.



Tabelle XIV.

Flüssigkeit	DEK beim Siedepunkt	c
Benzin	2,17	1,5
Toluol	2,17	1,5
m-Xylol	2,15	1,5
Chloroform	4,23	1,5
Kohlenstofftetrachlorid	2,10	1,6
Äthylenbromid	4,09	1,5
Äthylbromid	8,81	1,3
Butyljodid	4,52	1,6
Äthyläther	4,11	1,5
Kohlendisulfid	2,58	1,4
Anilin	4,54	1,45
Pyridin	9,38	1,3
Äthylacetat	5,30	1,4
Nitrobenzin	15,61	1,2
o-Nitrotoluol	11,82	1,3
Aceton	17,68	1,3
Methyläthylketon	14,46	1,3
Äthylalkohol	17,30	1,5
Butylalkohol	8,19	1,6
Isoamylalkohol	5,82	1,7
Isoamylbromid	4,70	1,5
Chlorbenzin	4,20	1,45
o-Toluidin	4,00	1,5
Quinolin	5,05	1,4
Acetophenon	8,64	1,3
Nitromethan	27,75	1,0
Acetonitril	26,2	1,0
Paraldehyd	6,29	1,5
Propylalkohol	11,83	1,6
Methyljodid	6,48	1,4
l-Cymen	2,27	1,5

G. Potapenko (120) hat in Fortsetzung der Romanoffschen Arbeit elektrische Absorptions- und Dispersionsspektren im Wellenlängengebiet von 30 bis 90 cm aufgenommen. Die Wellenerzeugung erfolgte nach Colley, wobei der von Romanoff in seiner hier erwähnten Arbeit konstruierte Apparat verwendet

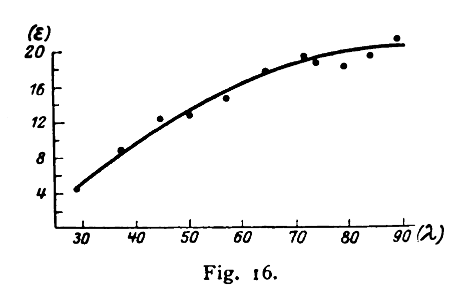


Fig. 16.

wurde. Untersucht wurde Methyl- und Äthylalkohol; bei ersterem wurde ein Anwachsen des Absorptionskoeffizienten beim Übergang von längeren zu kürzeren Wellen gefunden. Der Absorptionskoeffizient des Äthylalkohols hat bei kurzen Wellen einen sehr großen Wert (0,843). Der starke Abfall der DEK mit der Wellenlänge deutet auf anomale Dispersion hin (Fig. 16).

Rubens (130) hat in einem sehr kurzwelligen Gebiet die Debyesche Theorie der anomalen Dispersion zu prüfen versucht. Eckert (29) verfolgt dieselbe in einem Spektralbereich von 17,5 bis 88 mm. Der Erreger für diese kurzen Wellen war dem von Lebedew nachgebildet. Bei Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isobutylalkohol sowie Glyzerin wurde die Absorption gemessen. Zu noch kürzeren Wellenlängen ist Möbius gegangen. Er untersucht die Dispersion im Gebiet zwischen 7 und 35 mm von Wasser und Äthylalkohol. Für Wasser zeigt sich ein Absorptionsstreifen bei 22 mm Wellenlänge. Alkohol zeigt einen stetigen Abfall mit abnehmender Wellenlänge.

Die DEK von Glyzerin in Abhängigkeit von der Wellenlänge hat Lattey (93) (vgl. B, 3) untersucht. Die Temperatur betrug 17—18° C. Die DEK-Werte sind in Tabelle XV enthalten.

Tabelle XV.

λ	DEK
152	52,85
123	49,85
103	53,05
98	50,9
91,2	51,95
83 3	52,15
74	52,15
47,3	49,5
45,5	53,05 ... 14° C
42,6	49,05
35,5	51,0
33,2	50,05

Über die DEK und den Absorptionskoeffizienten von Glyzerin unterrichtet eine Arbeit von R. Bock (10). Er verwendet die zweite Drudesche Methode, aber mit ungedämpften Wellen, welche er nach der Barkhausen-Kurzschen Methode erzeugt (vgl. B, 2). Die Kopplung der Röhre mit dem Sekundärsystem erfolgte durch zwei an Gitter- und Anodenklemme angebrachte Drähte, deren Länge veränderlich war und die ca. 3 cm von den Lecherdrähten entfernt, diesen parallel liefen. Die verwendete Wellenlänge war 1,36 m. In Fig. 13 ist eine Temperatur-DEK-Kurve nach Bock eingetragen und paßt gut in das Bild.

5. Flüssigkeitsgemische. Die Untersuchungen der DEK von Flüssigkeitsgemischen wurden meist unternommen, um zu prüfen, ob sie irgendeiner Mischungsregel gehorchen. In den meisten Fällen stimmt eine lineare Mischregel nicht und ist die experimentell festgestellte DEK der Mischung kleiner als die berechnete.

Eine lineare Funktion der Zusammensetzung des Gemisches finden K. H. A. Angervo und Mikko Liiri (2) bei Petroleum in Rizinusöl. Von Yrjö Väisälä wurden Gemische von

Petroleum mit Terpentin und Rizinusöl mit Benzol untersucht. Es herrscht annähernde Linearität. Pekka Siivola (117) berichtet über die DEK von Gemischen von Toluol mit Petroleum und Toluol mit Rizinusöl. In diesen Arbeiten werden auch die Temperaturkoeffizienten der erwähnten Mischungen bestimmt. In der letzten Arbeit findet man ein Literaturverzeichnis, in welchem alle Autoren enthalten sind, welche ähnliche Messungen angestellt haben.

W. Pocher (118) hat mit seiner in B, 6 beschriebenen Methode Methylalkohol-Wassergemische untersucht. Eine Übersicht über sämtliche bisher aufgestellten Mischungsformeln gibt M. Grützmacher. Um dieselben prüfbar zu vergleichen, bestimmt er experimentell die DEK von Trichlormethan, Tetrachlormethan, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol bzw. von deren Gemischen. Mischungsformeln können das Verhalten nicht wiedergeben.

Über die Temperaturabhängigkeit von organischen Flüssigkeitsgemischen berichtet die oben besprochene Arbeit von L. Lange (vgl. C, II, 1).

6. DEK und chemische Konstitution. Die eingehenden Untersuchungen von Walden und das große von ihm selbst bestimmte Tatsachenmaterial hatten ihn veranlaßt, für die dielektrischen Eigenschaften einer organischen Substanz bestimmte in ihr vorkommende Atomgruppen oder Radikale verantwortlich zu machen. Es zeigte sich, daß für eine hohe DEK immer die gleichzeitige Gegenwart einer elektropositiven und einer elektronegativen Gruppe nötig ist. Die beiden Gruppen hat Walden als Dielektrophore und Dielektrogene bezeichnet. O. Blüh (8) hat darauf zuerst hingewiesen, daß dies sehr gut mit den Forderungen der Dipoltheorie übereinstimmt, indem durch die gleichzeitige Gegenwart einer positiven und einer negativen Gruppe im Molekül dasselbe einen Dipolcharakter erhält. Dieser ist für eine höhere DEK verantwortlich zu machen.

E. H. L. Meyer (104) glaubt, daß die Waldensche Theorie nicht genügt, den dipolaren Charakter aller organischer Flüssigkeiten zu erklären. Er meint eine Gesetzmäßigkeit gefunden zu haben, die er folgendermaßen formuliert. Bezeichnet man als „polare" Kohlenstoffatome solche, bei denen von den vier Valenzen zwei mit verschiedenen Atomen außer Kohlenstoff abgesättigt sind und solche, bei denen ein ein- oder mehrwertiger elektronegativer Substituent (OH, NO, SO_3H usw.) an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, dessen übrige Valenzen sich nur an Kohlenstoff sättigen, so sind alle organischen Flüssigkeiten mit polaren Kohlenstoffatomen Dipolflüssigkeiten. Enthält das Molekül nur ein polares Kohlenstoffatom, so ist die DEK besonders hoch. Mehr als definitionsartiger Charakter scheint dieser Formulierung nicht zuzukommen. Grenacher (52) (C. II, 2) hat festgestellt, daß diejenigen Substanzen, welche nach Meyer Dipolflüssigkeiten sein sollen, eine stärkere Druckabhängigkeit zeigen. Über die von Meyer angestellten Messungen vergleiche man C, II, 2.

Daß man aus dem Brechungsquotienten die Raumerfüllungzahlen bestimmen kann, haben R. Lorenz und W. Herz (100) gezeigt und das gleiche Verfahren auch auf die DEK ausgedehnt. Die für den Siedepunkt ermittelten Raumerfüllungszahlen werden dann zu groß, wenn es sich um Dipolflüssigkeiten handelt. Über den Zusammenhang zwischen DEK und Raumerfüllung unterrichtet eine Arbeit von R. Lorenz (99).

Von L. Ebert (26) gibt es eine zusammenfassende Darstellung über die Bedeutung der dielektrischen Polarisation in reinen Stoffen und Mischungen. Will man das dielektrische Verhalten in Zusammenhang mit den molekularen Eigenschaften eines Stoffes bringen, so scheint es dem Verfasser angezeigt zu sein, die dielektrischen Vorgänge durch eine als „spezifische Polarisation" zu bezeichnende Funktion, die ein Maß für das durch ein äußeres Feld im Kubikzentimeter erzeugte Moment ist, auszudrücken.

7. Die DEK des Wassers. In Schrödingers Bericht gibt es eine genaue tabellarische Zusammenstellung der gesamten DEK-Werte, welche von älteren Autoren bestimmt worden sind. Bei langen Wellen fanden so ziemlich alle Beobachter eine um den Wert 80 herumliegende DEK. Kleinere Werte treten etst bei Wellen von ca. 40 cm auf.

Das kurzwellige Gebiet hat Rukop (131) mit wenig gedämpften Wellen untersucht (vgl. B, 2). Die Dispersionskurve in den Grenzen von 20 bis 65 cm ist in einer Tabelle wiedergegeben. Aus einer Figur erkennt man, daß mit der von Colley bestimmten Dispersionskurve, die auch eingetragen ist, keine Übereinstimmung besteht. Eckert (29) hat im Gebiet von 17 bis 18 mm anomale Dispersion beim Wasser beobachten können. R. Weichmann (165) untersucht das Spektrum des Wassers bis zu 12 cm. Zwischen 27 cm und 65 cm findet er drei Streifen anomaler Dispersion. Sauzin (133) arbeitet in einem Gebiet zwischen 2 und 4 m und mit ungedämpften Wellen. Von G. C. Southworth (138) wurde eine Untersuchung der DEK des Wassers für Wellen von der Länge 124 cm bis 276 cm durchgeführt. Die von einem Röhrensender erzeugten Schwingungen werden

auf ein Lecher-System übertragen und aus dem Verhältnis der Wellenlängen in Luft und Wasser der Brechungsindex bestimmt. Aus $n^2 = \varepsilon$ folgt für die DEK unter Verwendung des Mittelwertes $n = 8,88$ die DEK $= 79,08$. Powers und Hubbard (121) haben mit kontinuierlichen Wellen in einer Resonanzschaltung bei der Wellenlänge 200 m für die DEK den Wert 86,2 bei 22° C gefunden.

Fürth (40) untersucht die DEK des Wassers mit seiner Ellipsoidmethode und findet bei 50 Perioden einen um 80 liegenden Wert. Der gleiche Autor (38) hat nach der zweiten Drudeschen Methode mit einer Wellenlänge 70 cm die DEK des Wassers bestimmt und den gleichen Wert erhalten.

Mit der in Teil B, 3 beschriebenen Resonanzmethode hat Lattey (93) die DEK von Wasser bei verschiedenen Wellenlängen (in Metern) aufgenommen und die in Tabelle XVI zusammengefaßten Werte bekommen.

Tabelle XVI.

λ	t	D_t	D_{18}
33,2	—	80,3	
34,2	14	84,25	82,85
34,4	—	82,05	
34,8	17,1	80,2	79,9
35,9	18,2	82,2	82,25
41	19,1	81,05	81,45
41,1	16,8	78,2	77,8
44,9	17	82,5	82,15
45,3	18,2	82,2	81,25
45,5	11,8	84,9	82,7
45,5	14	84,0	82,7
45,5	17,6	81,0	79,85
46,2	12,2	80,95	78,95
46,2		76,7	
46,6	19,1	78,0	78,4
61,5	18,6	81,5	81,6
61,6	17,4	81,25	81,05
70,6	19,8	82,05	82,7
80,5	17,2	80,7	80,4
80,5	16,6	80,7	80,2
103	17,6	82,8	82,65

Die Reduktion der D_t-Werte auf die Temperatur 18° erfolgte mit Hilfe des von Coolidge angegebenen Temperaturkoeffizienten.

Mit der Temperaturabhängigkeit der DEK des Wassers beschäftigt sich die schon oben erwähnte Arbeit von L. Kockel (90) (vgl. C; II, 1). Die DEK wird von 0° bis 100° C verfolgt; der Verlauf der Temperaturabhängigkeit ist aus Fig. 15 zu entnehmen. Die Meßresultate zeigen mit der Debyeschen Theorie keine, mit der Gansschen Theorie nur annähernde Übereinstimmung.

Der Referent hat schon früher darauf hingewiesen, daß die verhältnismäßig hohe DEK des Wassers möglicherweise, wegen der amphoteren Natur desselben, von im Wasser vorhandenen Zwitterionen herrühren könnte (8). Dann freilich scheint die Anwendung der gebräuchlichen theoretischen Vorstellungen keine Möglichkeit zu bieten, das Verhalten der DEK des Wassers verstehen zu können.

Wegen der DEK des Eises vergleiche man Teil C, III, 1.

8. Die DEK wässeriger Lösungen. Daß auf diesem Gebiet ein verhältnismäßig kleines Zahlenmaterial zur Verfügung steht, hat seine Ursache in der Schwierigkeit, welche der experimentellen Bestimmung wegen der großen Leitfähigkeit derartiger Lösungen im Wege steht. Die älteren Untersuchungen, welche sich nur auf sehr verdünnte Elektrolytlösungen erstreckt haben, ließen nicht einmal die Entscheidung zu, ob die DEK des Wassers durch Auflösen eines Elektrolyten vergrößert oder verkleinert wird. Denn Cohn, der erste Experimentator auf diesem Gebiete, fand eine Erhöhung der DEK, welche später auch von Smale beobachtet wurde, während eine Reihe anderer Beobachter, wie Drude, Coolidge, Eichenwald und Palmer eher eine Herabsetzung zu konstatieren glaubten, mit Sicherheit aber eine Erhöhung verneinten.

Eindeutige Resultate liefern erst einige neuere Arbeiten. So hat Lattey (93) nach der oben (B, 3) besprochenen Methode die DEK von Kaliumchlorid-, Kupfersulfat- und Tetraäthylammoniumnaphtalin-β-Sulfonatlösungen untersucht und eine niedrigere DEK als die des Wassers konstatieren können. Die Resultate seiner Messungen sind in Tabelle XVII zusammengestellt.

Tabelle XVII.

Kaliumchlorid.

Wellenlänge . .	34,2	45,5	45,5	45,5
Temperatur . .	15,4	15,4	10,6	16,8
Normalität . . .	0,000755	0,000755	0,00151	0,00755
DEK d. Lösung	80,25	75,0	77,7	66,25
DEK d. Wassers	81,95	81,95	83,65	81,45

Kupfersulfat.

Wellenlänge	45,5	45,5	45,5
Temperatur	15,1	13,2	14,8
Normalität	0,00114	0,00228	0,00456
DEK der Lösung . .	75,2	78,2	73,9
DEK des Wassers . .	81,08	82,75	82,15

Tetraäthylammoniumnaphtalin-β-sulfonat.

Wellenlänge	45,5	45,5
Temperatur	16,6	14
Normalität	0,002	0,005
DEK der Lösung . . .	76,3	69,0
DEK des Wassers . . .	81,55	82,45

Der Referent hat in einer Arbeit (9) welche aus theoretischen Gründen (siehe C, II, 10) die Richtung der Veränderung der DEK des Wassers bei Auflösen eines Elektrolyten angab, Zahlen veröffentlicht, welche Sommer (137) für die DEK von wässerigen Natrium- und Kaliumchloridlösungen gefunden hatte. Die neben den entsprechenden Leitfähigkeitswerten stehenden DEK-Werte sind in Tabelle XVIII eingetragen.

Tabelle XVIII.

Kaliumchlorid		Natriumchlorid	
Leitfähigkeit	DEK	Leitfähigkeit	DEK
$8,32 \cdot 10^{-5}$	80,57	$1,41 \cdot 10^{-4}$	78,75
$1,56 \cdot 10^{-4}$	80,21	$2,82 \cdot 10^{-4}$	78,11
$2,32 \cdot 10^{-4}$	79,66	$3,08 \cdot 10^{-4}$	78,39
$2,92 \cdot 10^{-4}$	79,39	$3,80 \cdot 10^{-4}$	78,11
$4,18 \cdot 10^{-4}$	79,02	$4,99 \cdot 10^{-4}$	77,47
$6,86 \cdot 10^{-4}$	78,29		

In der Fig. 32 sind neben den vom Referenten berechneten Geraden die von Sommer experimentell gefundenen eingezeichnet.

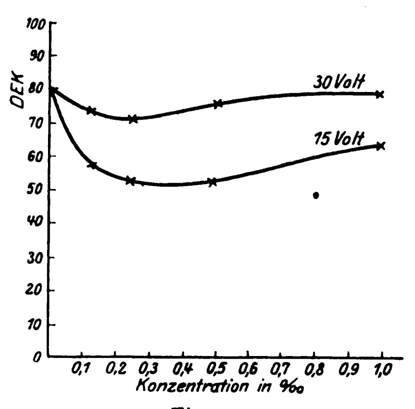


Fig. 17.

Fürth (40) hat dann von Messungen nach seiner neuen Ellipsoidmethode (B, 4) Mitteilung gemacht. Es wurde ein abgeplattetes Rotationsellipsoid aus Nickel verwendet, dessen Achsenverhältnis 1 : 20 war. An die Platten wurde ein Wechselpotential von 50 Perioden angelegt. Die DEK zeigt nun folgendes Verhalten mit der Konzentration und der Spannung. Die Auflösung von Natriumchlorid in Wasser bewirkt anfänglich eine Erniedrigung, später ein Ansteigen der DEK. Bemerkenswert ist der große Unterschied in den DEK für die beiden Spannungen (Fig. 17). Es besteht die Hoffnung, mit dieser Methode, welche weitaus empfindlicher gemacht werden kann, zu noch größeren Leitfähigkeiten vorzudringen und dabei auch die Genauigkeit der Messungen um Bedeutendes zu verbessern.

In dieser Beziehung haben die neuerdings von Walden und seinen Mitarbeitern (163) durchgeführten Messungen an einigen wässerigen Lösungen einen ziemlichen Grad gegenüber früher aufweisen können, wenn auch die Konzentration nicht in wünschenswerter Weise vergrößert wurde und man weiter auf Analogieschlüsse mit dem Verhalten nichtwässeriger Lösungen angewiesen bleibt. Die Genauigkeit der Messungen (wegen der Methode vgl. man B, 3) wird von den Verfassern 1 Promille angegeben. In Tabelle XIX sind die Messungen an vier wässerigen Lösungen zusammengestellt; c bedeutet die Äquivalentkonzentration. Das verwendete Wasser hatte eine Leitfähigkeit von ca. $0,8 - 1,0 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle XIX.

Kaliumchlorid $t = 20^0$		Tetrapropylammoniumjodid $t = 20^0$	
DEK	c	DEK	c
80,50	0	80,50	0
80,20	0,00019	90,48	0,00020
80,05	0,00037	79,85	0,00051
79,62	0,00054	79,65	0,00073
79,20	0,00080	79,45	0,00109
78,10	0,000148	78,90	0,00219

Kadmiumbromid $t = 20^0$		Bariumchlorid $t = 20^0$	
DEK	c	DEK	c
80,50	0	80,50	0,
80,05	0,00058	79,83	0,00034
79,88	0,00110	79,25	9 00064
79,65	0,00126	78,27	0,00120
79,56	0,00208		

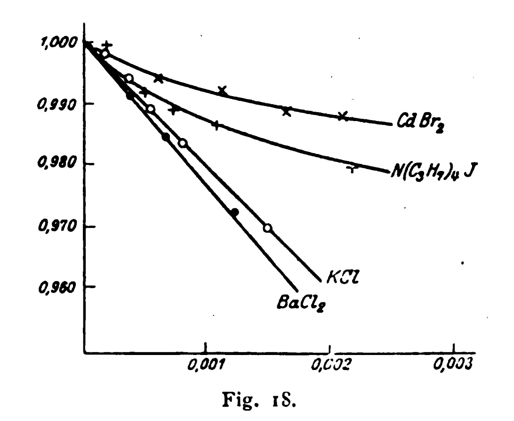


Fig. 18.

Die Fig. 18 zeigt das Verhalten der DEK der Lösungen mit der Konzentration graphisch. Die DEK der Lösungen sind, zumindest für diese Verdünnungen, sämtlich kleiner als die DEK des Lösungsmittels Wasser.



Die Zahnschen Messungen an konzentrierten Messungen starker Elektrolyte (170) haben das Ergebnis, daß die DEK der Lösungen bedeutend kleiner wird als die des reinen Wassers; Absolutwerte der DEK sind aber mit seiner Methode nicht erzielbar (vgl. Teil B, 6).

Von Harrington (60) wurden mit einer Brückenmethode wässerige Lösungen von Zucker und Harnstoff untersucht. Seine Messungen

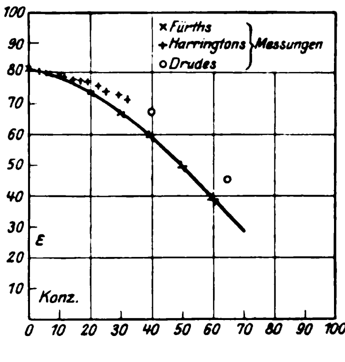


Fig. 19.

an Rohrzuckerlösungen sind in Fig. 19 zusammen mit den von Fürth (38) erhaltenen Resultaten eingezeichnet. Die Untersuchungen von L. Kockel (90) betreffs der Temperaturabhängigkeit der DEK von Harnstoff- und Zuckerlösungen sind oben in anderem Zusammenhang schon erwähnt worden (vgl. C, II, 1). Auch von Lattey (93) wurden Zuckerlösungen untersucht. Die DEK beziehen sich auf die Wellenlänge 45,5 m. Die Resultate seiner Messungen stehen in Tabelle XX.

Tabelle XX.

Prozente	6,84	11,92	20,6
Temperatur	13	14	16
DEK der Lösung	81,2	69,8	79
DEK des Wassers	82,8	82,45	81,75

R. Fürth (38) hat im Anschluß an die Debyesche Theorie der anomalen Dispersion gezeigt, welchen Zusammenhang man zwischen der Konzentration (eigentlich der Viskosität) einer Lösung und ihrer DEK erwarten darf (vgl. A, 2). Die Messungen erfolgten mit der zweiten Drudeschen Methode. Die Eichung des Apparates geschah mit Flüssigkeiten bekannter DEK. Die Wellenlänge war 70 cm in Luft; die Temperatur bei allen Messungen gleich 20° C. An Dextrose und Lävulose konnte ein linearer Zusammenhang mit der Konzentration beobachtet werden. Hingegen zeigte Rohrzucker das durch Fig. 19 dargestellte Verhalten. Es sind gleichzeitig die Resultate der erwähnten Harringtonschen Messungen und ältere von Drude vergleichshalber eingetragen. Daß gesättigte Harnstofflösung eine höhere DEK als Wasser hat, war schon früher bekannt. Fürth hat die

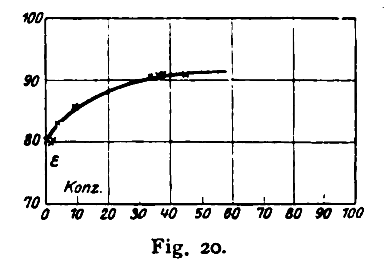


Fig. 20.

Abhängigkeit von der Konzentration genau verfolgt (Fig. 20).

Auch Glykokollösungen zeigen einen Anstieg ihrer DEK mit der Konzentration (Fig. 21).

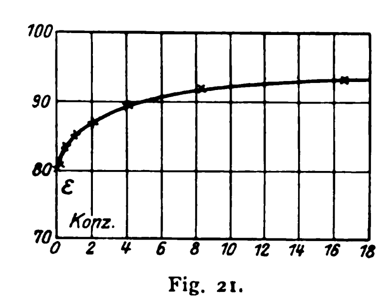


Fig. 21.

Über die Ursachen dieses Anstieges vergleiche C, II, 10. Saccharin zeigt einen sehr steilen Anstieg schon bei kleinen Konzentrationen, fällt dann aber ebenso rasch. Gelatine und Albuminlösungen, als sehr viskös, lassen den von

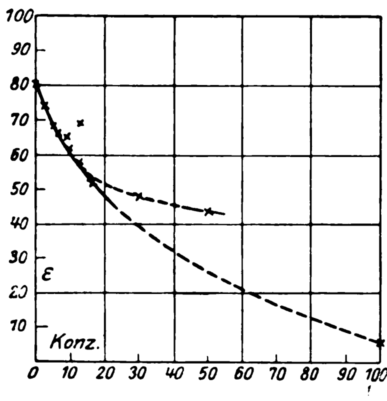


Fig. 22.

der Theorie erwarteten Verlauf erkennen (Fig. 22 u. 23 [vgl. A, 2, Fig. 1]).

Einige Lösungen sehr schwacher Elektrolyte, welche wegen ihrer besonderen chemischen Eigenschaften von Interesse sind, hat O. Blüh (8) untersucht. Ausgehend von der Annahme, daß die von Fürth (38) konstatierten hohen DEK-

Werte der Glykokollösungen mit der amphoteren Natur dieses Stoffes zusammenhängen, d. h.

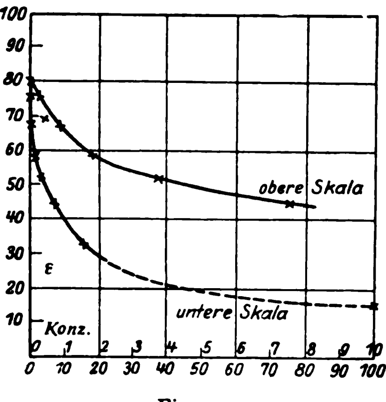


Fig. 23.

seinem Verhalten als Zwitterion, hat der Referent Lösungen von fünf anderen amphoteren Substanzen untersucht. Falls diese Substanzen

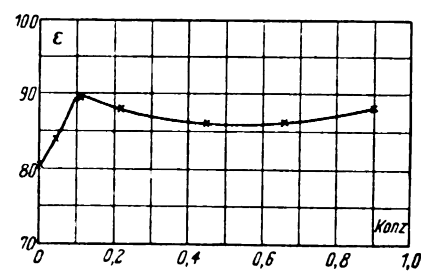


Fig. 24. Sulfanilsäure.

Zwitterionen zu bilden imstande sind, durfte man eine Erhöhung der DEK des Lösungsmittels erwarten, da das Zwitterion als Dipol von sehr großem elektrischen Moment wirken muß. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der DEK

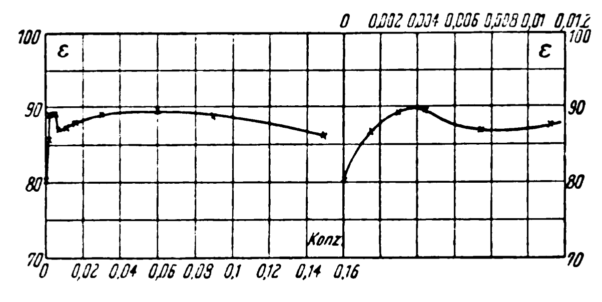


Fig. 25. Methylorange.

von der Konzentration zeigen, sind in den Fig, 24 bis 28 dargestellt. Sie zeigen einen etwas komplizierten Verlauf, der vom Verfasser aufgeklärt wird. Die Messungen erfolgten nach der zweiten Drudeschen Methode, bei 80 cm Wellenlänge und der Temperatur 20° C. Eine Untersuchung der Lösungen von Benzoesäure zeigte, daß dieser nicht amphotere Stoff die DEK des Wassers herabsetzt.

9. Die DEK nichtwässeriger Lösungen. Die Bestimmungen der DEK nichtwässeriger Lösungen hat weniger Schwierigkeiten als die

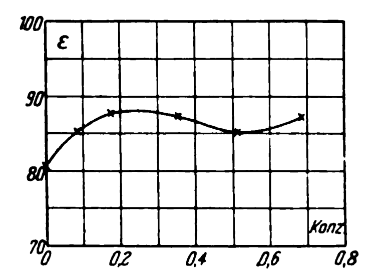


Fig. 26. *o*-Aminobenzoësäure.

der wässerigen, weil die DEK der in Betracht kommenden organischen Lösungsmittel verhältnismäßig klein sind, also die Dissoziation

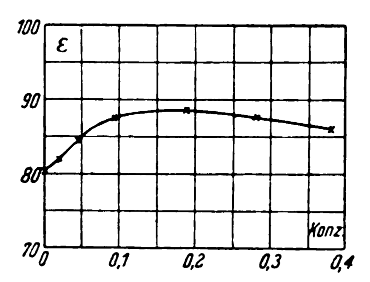


Fig. 27. *p*-Aminobenzoësäure.

der in ihnen gelösten Salze und damit wieder die Leitfähigkeit gering ist. Die enge Beziehung zwischen DEK und dissoziierender Kraft hat Walden an einer großen Zahl von Solventien mit dem Salz Tetraäthylammoniumjodid ge-

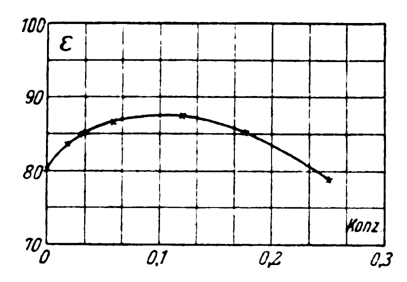


Fig. 28. Hippursäure.

prüft und die Nernst-Thomsonsche Regel bestätigt.

Über die DEK von Lösungen hat Walden (160) gleichfalls sehr umfangreiche Untersuchungen nach der zweiten Drudeschen Methode unternommen. Bei Lösungsmitteln mit



kleinen DEK konnte er durchwegs Zunahmen der DEK konstatieren, falls Salze darin gelöst wurden. Eine große Anzahl organischer Substanzen wurde in Chloroform (DEK 4,95) gelöst und die DEK der Lösungen bestimmt. Dann wurden als Solventien auch noch Methylchlorid (DEK 8,3) und Ameisensäureäthylester (DEK 8,2) herangezogen. In Äthylformiat wurden mehrere anorganische Salze, wie NaJ, $LiBr$, CaJ_2, $HgCl_2$, gelöst und ein Anstieg der DEK gefunden. Auf diese Waldensche Arbeit soll aber hier nicht näher eingegangen werden, weil sie durch die Arbeiten desselben Verfassers als überholt erscheint.

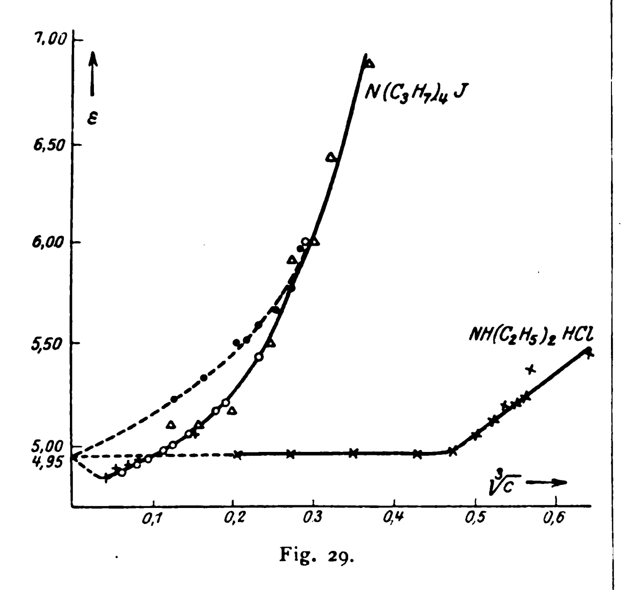


Fig. 29.

In einer neueren Arbeit von Walden, Ulich und Werner (163) ist der Einfluß gelöster Salze auf die DEK organischer Lösungsmittel besonders genau untersucht worden. Wegen der Meßmethode vergleiche B, 3. Die Messungen von Tetrapropyljodid und Diäthylaminhydrochlorid sind in Fig. 29 dargestellt; als Abszisse ist $\sqrt[3]{c}$ eingetragen. Tetrapropylammoniumjodid zeigt den durch Fig. 30 dargestellten Verlauf. Als besonders charakteristisch erkennt man aus den Figuren, daß die DEK zuerst abnimmt und dann erst ansteigt. Ein gleiches Verhalten zeigen die Lösungen von Tetraäthylammoniumpikrat in *o*-Chlorbenzol, Tetrapropylammoniumjodid in Tetrachloräthan; bei den Lösungsmitteln Anilin und Äthylenchlorid treten die Minima nicht auf, was auf Unreinheit der Präparate zurückgeführt wird. Als Lösungsmittel mit einer höheren DEK als 10 kamen Pyridin und *m*-Nitrotoluol in Verwendung. In ersterem wurde Tetrapropylammoniumjodid (Fig. 31) untersucht. Dieses und auch gelöstes Diäthylhydrochlorid zeigt die Minimumbildung. Es erscheint beachtenswert, daß schon früher Fürth (40) bei Natriumchloridlösungen in Wasser eine ähnliche Minimumbildung beobachtet hat (vgl. Fig. 17).

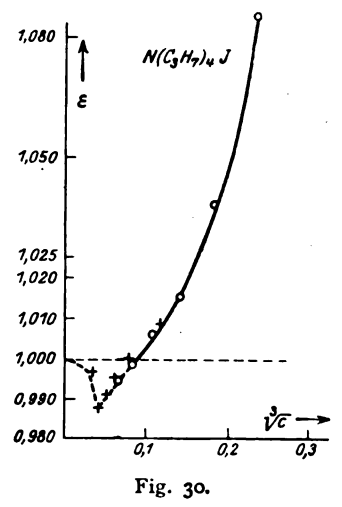


Fig. 30.

10. Theoretische Betrachtungen über die DEK von Lösungen. Während die gegenwärtigen Verhältnisse über den Zusammenhang zwischen DEK und chemischer Konstitution (siehe C, II, 6) noch über das Formale nicht hinaus sind, können wir uns dank der Dipoltheorie über die DEK von Lösungen schon etwas konkretere physikalische Vorstellungen machen.

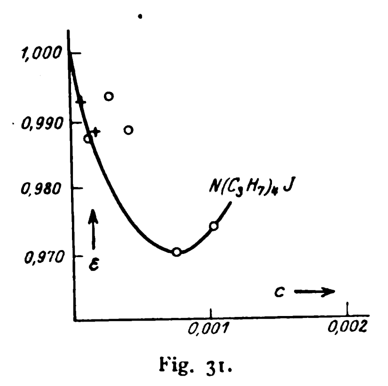


Fig. 31.

Man hat früher versucht, die DEK einer Lösung aus den DEK der Komponenten, also des Lösungsmittels und des Gelösten zu berechnen. Walden (160) hat es z. B. unternommen, die DEK der gelösten Substanz aus der gemessenen DEK der Lösung und des Lösungsmittels nach einer Mischungsformel auszurechnen. Fürth (38) hat darauf hingewiesen, daß in diesen Versuchen kein Sinn stecken kann, weil es nicht möglich ist, von einer DEK einer gelösten Substanz zu sprechen. Aus den

Fürthschen Messungen (vgl. C, II, 8) erkennt man ja, wie sehr, und wie sehr verschieden, gelöste Substanzen auf die DEK des Lösungsmittels wirken können. Die Lösung hat eine bestimmte DEK und es ist umgekehrt auch nicht richtig, von der DEK des Lösungsmittels (Wasser) in Lösungen zu sprechen, wie das Zahn (170) tut.

Wegen der großen Diskrepanzen in den Meßergebnissen der DEK wässeriger Elektrolytlösungen war es lange Zeit nicht möglich, auch nur mit geringer Wahrscheinlichkeit den richtigen Sinn der DEK-Veränderung des Lösungsmittels anzugeben. Längere Zeit behalf man sich mit folgendem Analogiebeschluß: Walden findet (160) bei nichtwässerigen Lösungen höhere DEK als die des Solvens, also wird das gleiche auch bei Wasserlösungen Geltung haben. In verdünnten Lösungen sollte durch die Ionen keine Wirkung ausgeübt werden, dann aber bei immer konzentrierteren Lösungen der undissoziierte Bestandteil auf die DEK erhöhend wirken.

O. Blüh (8, 9) hat die entgegengesetzte Ansicht vertreten. Ausgehend von den von Ratnowsky (123) und Herweg (63, 64) (vgl. A, 3) gefundenen DEK-Verminderungen durch Anlegen eines elektrischen Feldes an eine Dipolflüssigkeit sprach er die Vermutung aus, daß in den starken Feldern der Ionen eine Polarisation des Wassers stattfinden würde. Dadurch verlieren die Wasserdipole ihre Beweglichkeit gegenüber äußeren Feldern bzw. werden von diesen schwerer polarisiert werden können. Diese Anschauung hängt auch mit der Tatsache zusammen, daß bei Auflösen eines Elektrolyten in Wasser eine Volumverkleinerung stattfindet, welche nach Drude und Nernst als Elektrostriktion bezeichnet, der Wirkung der elektrostatischen Ionenfelder zugeschrieben wird.

In einer besonderen Arbeit hat Blüh (9) das Problem quantitativ zu fassen versucht, nachdem die Arbeit von Sommer (137) (vgl. C, II, 8) ein wenn auch nur geringes neues Vergleichsmaterial geboten hatte. Wenn die Erniedrigung der DEK des Wassers von der Polarisation der Wassermoleküle in der Nähe der Ionen abhängt, dann muß sie mit der Größe dieser Wasserhüllen zusammenhängen. Man muß daher zuerst darüber eine Annahme machen, wie groß die Wasserhülle ist und Blüh hat die Werte für den Radius der hydratisierten und nichthydratisierten Ionen aus der Bornschen Theorie der Ionenbeweglichkeit (12) genommen. Zweitens nahm er an, daß in dieser Wasserhülle die DEK gleich 1 zu setzen ist, d. h. vollständige Polarisation herrscht und die in der Hülle befindlichen Wassermoleküle von äußeren Feldern nicht beeinflußt werden. Hingegen sollen die außer den Hydrationshüllen befindlichen Wasserdipole allein der Wirkung äußerer Felder gehorchen und von den Ionenfeldern in ihrer Bewegung nicht gestört werden. Die Bornschen Werte für die scheinbaren Radien haben eigentlich keinen realen Sinn, da ja seine Hydrationstheorie keine wirklich gebundenen Wassermoleküle am Ion kennt. Nichtsdestoweniger sind diese Werte für die Radien aus dieser Theorie genommen worden. Tabelle XXI gibt die Werte für die Reihe der Alkalien und für das Chlorion.

Tabelle XXI.

	Wirklicher Radius	Scheinbarer Radius
Li	$0{,}45 \cdot 10^{-8}$	$2{,}26 \cdot 10^{-8}$
Na	0,51	1,74
K	0,69	1,17
Rb	0,79	1,12
Cs	0,83	1,11
Cl	0,73	1,15

Aus diesen Werten läßt sich das Volumen der Wasserhülle um jedes einzelne Ion berechnen. Die DEK der Lösung ergibt sich dann durch Verwendung einer linearen Mischregel, wobei eine Komponente die DEK des Wassers, die andere die DEK 1 hat. Man erhält so für einfach normale Lösungen der Chloride von Lithium, Kalium und Natrium die in Tabelle XXII eingetragenen Werte.

Tabelle XXII.

	DEK	Leitfähigkeit
Wasser	80,18	—
LiCl	78,62	0,0634
NaCl	79,60	0,0744
KCl	80,75	0,0983

Diese Werte sind in Fig. 32 gemeinsam mit den von Sommer experimentell bestimmten (Tabelle XVIII) eingetragen. Man erkennt, daß die beobachteten Erniedrigungen weit größer sind als die berechneten; da aber Sommer auf die Absolutgrößen keinen Wert legt, soll nur die relative Lage der Geraden berücksichtigt werden. Nach den Vorstellungen des Referenten muß sich bei Betrachtung der Alkalireihe (gleiches Anion vorausgesetzt) eine stärkere Erniedrigung bei den stärker hydratisierten Ionen zeigen. Darauf allein wird Wert gelegt und dies wird auch vom Experiment bestätigt.

E. Hückel (74) geht in seiner Theorie der konzentrierten wässerigen Lösungen von der gleichen Annahme aus, daß die DEK einer Lösung kleiner ist als die des Lösungsmittels.

Diese Erniedrigung soll nach Hückel zu einer Erhöhung des Aktivitätskoeffizienten führen. Aus dem Anwachsen dieser Größe schließt Hückel auf die DEK-Werte der Lösung zurück und gelangt so zu Werten, welche im Zahlenwert annähernd mit den von Blüh gefundenen übereinstimmen; auch hier ergibt sich für Natriumchloridlösung eine kleinere DEK als für Kaliumchloridlösungen.

Die Erniedrigung der DEK des Wassers bei Auflösen eines Elektrolyten haben Walden und seine Mitarbeiter (163) nachträglich bestätigen können. Fürth (40) hat einen neuerlichen Anstieg der DEK beobachtet, der dann auch von Walden bei nichtwässerigen Lösungen beobachtet werden konnte. Die Theorien der starken Elektrolyte, welche eine vollständige Dissoziation in Ionen annehmen, lassen den

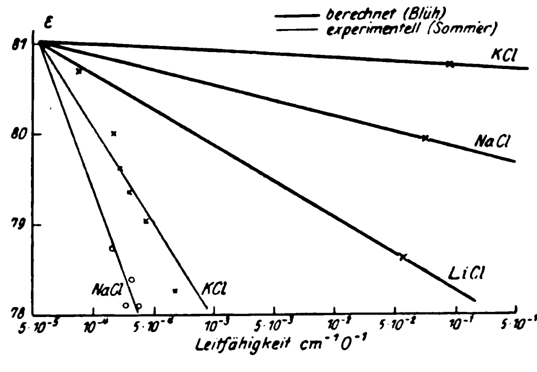


Fig. 32.

neuerlichen Anstieg von vornherein nicht erklärlich erscheinen, falls man nicht doch die Bildung von undissoziierten Molekülen annehmen wird.

Da die DEK des Wassers in einem Wellenlängenbereich von ca. 70 cm bis ∞ den konstanten Wert 80 hat, so darf auch die DEK einer Lösung in diesem Gebiet keine Dispersion zeigen, da nach den Ansichten des Referenten die DEK der Ionen selbst die DEK der Lösung nicht beeinflussen. Das wird wenigstens solange der Fall sein, als nicht doch undissoziierte Moleküle auf die DEK einwirken. — Daß die DEK einer Lösung durchaus nicht linear mit zunehmender Konzentration abnehmen muß, hat O. Blüh (9) schon besprochen, da sich dann die Wasserhüllen gegenseitig an ihrer Ausbildung stören werden, was einer Verkleinerung derselben gleichkommt. Dieses Verhalten und der Mangel an Dispersion im erwähnten Wellenbereich konnten Fürth und Blüh (43) am Vanadiumpentoxydsol konstatieren. (Vgl. C, II, 11.)

Die große Anwendbarkeit der Einführung des Dipolbegriffs in die Theorie der dielektrischen Erscheinungen zeigt noch folgender Fall. Die oben (C, II, 8) angeführten Resultate der Messungen von Blüh (8) an den Lösungen einiger amphoterer Elektrolyte zeigen, daß diese Substanzen die DEK des Wassers erhöhen. Die Versuche wurden unternommen, um das bis dahin hypothetische Zwitterion nachzuweisen. Er handelt sich nämlich bei den amphoteren Elektrolyten um Moleküle, welche gleichzeitig basisch und sauer sind; falls von einem solchen Molekül gleichzeitig ein Wasserstoff- und ein Hydroxylion abgespalten wird, bleibt ein Zwitterion übrig. Der Referent hat diese Zwitterionen als Dipole mit großem elektrischem Moment aufgefaßt und erwartet, daß alle Substanzen, welche zur Bildung solcher Zwitterionen fähig sein sollen, in Wasser gelöst, die DEK desselben erhöhen werden. Die Messungen (vgl. Fig. 24 bis 28) bestätigten die Vermutung und damit die Existenz der Zwitterionen. Der von E. H. L. Meyer (104) gemachte Einwand, daß nach seiner Formulierung (vgl. C, II, 6) schon die undissoziierten Moleküle der amphoteren Elektrolyte Dipole sind, scheint nicht berechtigt zu sein, denn die schon bei geringen Konzentrationen so sehr kräftig ansteigenden DEK lassen sich gewiß nur durch die Gegenwart von Komplexen mit sehr großen Momenten erklären, wie sie eben nur zustande kommen können, wenn an den Enden der verhältnismäßig langen Moleküle freie elektrische Ladungen sitzen. Auf die chemischen Folgerungen, welche sich aus der „dielektrischen Analyse" ziehen lassen, kann hier nicht eingegangen werden. Daß sich das Wasser selbst als amphoterer Elektrolyt auffassen läßt und seine hohe DEK vielleicht zum Teil auf die Gegenwart von Zwitterionen zurückzuführen wäre, ist schon früher erwähnt worden. (Vgl. C, II, 7.) Über die Bedeutung der dielektrischen Polarisation in reinen Stoffen und Mischungen hat L. Ebert (27) eine zusammenfassende Darstellung gegeben (Vgl. C, II, 6.) Darin macht er aufmerksam, daß die spezifische Polarisation P, ein Maß für das erzeugte Moment pro ccm, immer mit der DEK wächst, jedoch verschieden rasch nach der Größe der DEK. Ist die DEK klein, so ist P sehr empfindlich gegen die DEK; ist diese aber groß, so ist P unempfindlich. Bei der großen Empfindlichkeit von der DEK gegen Änderungen in P wird es verständlich, daß schon kleine Mengen von Zwitterionen die hohe DEK des Wassers so kräftig erhöhen. — Ein von Walden und Werner (162) verfaßter Artikel: Über unsere gegenwärtige Kenntnis der DEK von Elektrolytlösungen kann keinen Anspruch auf in allen Punkten völlig richtige Wiedergabe der Tatsachen erheben.

11. Die DEK von kolloidalen Lösungen und flüssigen Kristallen. Erst seit kurzer Zeit sind Messungen der DEK kolloider Lösungen vorgenommen worden. Nachdem schon R. Keller über die DEK von Goldkolloidlösungen berichtet hat, sind die ersten exakten Messungen von J. Errera (30) durchgeführt worden. Er arbeitete mit der verbesserten Nernstschen Apparatur. Hauptsächlich untersucht wurde das Sol des Vanadiumpentoxyds. Nach den Beobachtungen von Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt ist nämlich die Lösung eines V_2O_5-Sols unter gewissen Bedingungen doppelbrechend. Die Partikel des V_2O_5 sind stäbchenförmig und können z. B. beim Fließen des Sols ausgerichtet werden, und zwar ist bemerkenswert, daß frische Sole die Erscheinung nicht zeigen; die Stäbchenbildung erfolgt mit der Zeit. Beim Schütteln einer älteren Lösung erkennt man deutlich eine Schlierenbildung. Von einer 14 proz. Lösung ausgehend, fand Errera bei den entsprechenden Verdünnungen folgende Werte.

Verdünnung	DEK
0	400
2	203
4	149
8	119
16	98
32	91
64	84
128	83

Auch der Einfluß des Alterns wurde untersucht und gefunden, daß mit zunehmendem Alter die DEK des Sols größer wird.

Alter	DEK
1 Tag	74,7
3 Tage	75,8
8 „	81,1
11 „	83,1
17 „	85,1

Weitere Untersuchungen erstrecken sich auf die Abhängigkeit von der Stromstärke und der Wechselzahl der angelegten Spannung. Die gleiche Lösung zeigt beispielsweise bei den angegebenen Wellenlängen die DEK-Werte:

	DEK
600 000	385
20 000	273
6 000	190,3
4 000	155,7
1 000	99,7
340	89

Es wird auch die Frage diskutiert, welchen Einfluß die DEK des Dispersionsmittels auf die physikalischen Eigenschaften und Zustandsänderungen eines physikalischen Systems haben. Die Größe der DEK zeigt sich z. B. in folgendem Falle entscheidend. Walden hat gefunden, daß sich das Tetraisomylammoniumjodid in Nitrobenzol (DEK = 35) ionisiert auflöst, in Eisessig (DEK = 6) aber molekular und in Benzol DEK = 2,5) kolloidal. Errera untersucht weiters die Stabilität einer Reihe kolloider Lösungen in bezug auf die DEK des Dispersionsmittels.

Die hohen DEK der V_2O_5-Sole bringt Errera mit der Stäbchenform der V_2O_5-Partikel in Zusammenhang. Auf einen irrtümlichen Schluß von Errera, daß nämlich mit zunehmender Feldstärke die DEK zunimmt, wird in einer Arbeit von Fürth und Blüh (43) hingewiesen. In Wirklichkeit nimmt mit der Feldstärke die Polarisation zu, und nicht die DEK, welche definitionsgemäß mit ihr durch die Gleichung

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \cdot E$$

zusammenhängt. Die Polarisation nähert sich mit wachsender Feldstärke einem Sättigungswert und die DEK dem Werte 1. Die von Errera aber nun wirklich festgestellte Vergrößerung der DEK mit der Feldstärke kann daher nur scheinbar auftreten, und zwar wahrscheinlich durch die mit der Erhöhung der Spannung verbundene Stromvergrößerung.

Da Errera nur mit Wellenlängen von einigen hundert Metern gearbeitet hat und es wünschenswert erschien, das Verhalten der DEK von V_2O_5-Solen auch bei Wellenlängen von der Größenordnung eines Meters zu untersuchen, haben Fürth und Blüh nach der zweiten Drudeschen Methode die DEK eines drei Jahre alten und eines frisch hergestellten Sols bestimmt. Die Resultate dieser Messungen stehen in den folgenden Tabellen und sind aus den Figuren 33 und 34 ersichtlich.

Tabelle XXIII (Fig. 33). Tabelle XXIV (Fig. 34).

3 Jahre altes Sol		Frisches Sol	
Konzentration	1,5 Proz.	Konzentration	1 Proz.
unverdünnt	88,0	unverdünnt	75,0
1/2	88,0	1/2	75,5
1/4	86,3	1/4	78,5
1/8	84,7	1/8	79,5
1/16	83,0	Wasser	80,5
Wasser	80,5		

Im Einklang mit Errera steht, daß das alte Sol eine höhere, das frisch hergestellte eine kleinere DEK als Wasser hat. Während aber Errera einen fast linearen Abfall mit der Kon-

zentration findet, erkennt man aus den Kurven von Fürth und Blüh (43) den Einfluß der Viskosität, welcher naturgemäß bei kurzen Wellen stärker hervortritt als bei langen (vgl. A, 2). Der Erniedrigungseffekt wird nach Blüh (9) so erklärt, daß die V_2O_5-Teilchen, solange sie selbst nicht zur Erhöhung der DEK beitragen, durch ihre Wasserbindung eine Erniedrigung der DEK

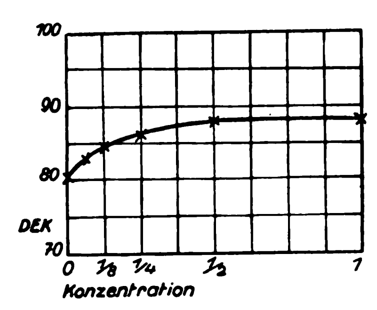


Fig. 33.

bewirken (vgl. C, II, 10). Da das Wasser im Gebiet von 70 cm bis ∞ die gleiche DEK hat, soll man bei einem so erklärten Erniedrigungseffekt auch keine Dispersion in diesem Gebiet finden. Wirklich stimmen die von Errera für ein frisch hergestelltes Sol mit wesentlich längeren Wellen bestimmten DEK mit den von Fürth und Blüh bestimmten überein.

Die DEK der flüssigen Kristalle hat erstmalig W. Kast (86) untersucht. Diese Substan-

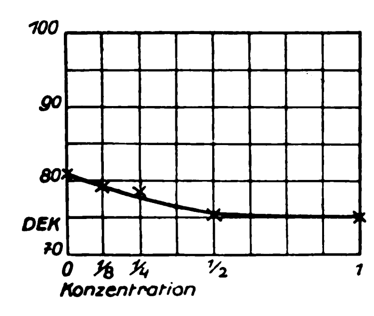


Fig. 34.

zen, welche zwischen dem amorphflüssigen und dem kristallinisch-festen Zustand etne besondere Phase zeigen, sind doppelbrechend. Nach Bose handelt es sich bei ihnen darum, daß die von vornherein langgestreckten Moleküle die Tendenz haben, sich parallel zu richten. Es bilden sich auf diese Weise Schwärme von der Größenordnung eines 0,01 mm aus. Die Trübung der Schmelzen rührt von der unregelmäßigen Lagerung dieser Schwärme her. Außer den von Lehmann als fließend-kristallinisch bezeichneten sind alle flüssigen Kristalle durch ein Magnetfeld beeinflußbar. Kast verwendet die Herwegsche Überlagerungsmethode, um Änderungen zwischen der DEK des ungeordneten Zustands und dem durch ein Magnetfeld geordneten Zustand der flüssigen Kristalle nachweisen zu können. Es ließen sich zwei Gruppen unterscheiden: im ersten Falle ist die Längsachse die Richtung der größten DEK, im zweiten Falle die der kleinsten DEK. Zu gleicher Zeit hat Jeżewski (80, 81) den Einfluß eines magnetischen Feldes auf die DEK der flüssigen Kristalle untersucht. Er findet an Azooxyanisol und Azooxyphenetol eine Änderung der DEK, die mit wachsender Feldstärke größer wird.

L. S. Ornstein (114) hat im Anschluß an die Kastsche Arbeit (86) eine theoretische Formel für die von Kast gefundene Abhängigkeit der DEK der flüssigen Kristalle von der Stärke des angelegten Magnetfeldes aufgestellt. Er entwickelt eine Molekular- und eine Kristallaggregatstheorie, welche mit dem Kastschen Beobachtungsmaterial verglichen, zugunsten letzterer ausfällt.

12. Die DEK in der Biologie. Erst seit sehr kurzer Zeit hat die DEK in der Biologie eine Rolle zu spielen begonnen. Die Besprechung dieser Größe im Hinblick auf biologische Fragen erscheint darum hier am Platze zu sein, da sicher anzunehmen ist, daß dergleichen Untersuchungen wohl noch lange Zeit nicht allein Forschungsgebiet des Biologen werden sein können. Der Biologe ist auf die Mitarbeit des Physikers bei der Bestimmung der DEK angewiesen; diese Zusammenarbeit wird aber nur dann gedeihlich sein, sobald der Physiker ein wenig die Bedeutung der DEK für die Biologie kennen lernt.

In zahlreichen Arbeiten hat als erster R. Keller (87, 88) auf die Wichtigkeit der Kenntnis der DEK biologisch wichtiger Substanzen hingewiesen. Auf seine Veranlassung hat R. Fürth (38) eine Reihe solcher Stoffe untersucht. Die Messungen sind in Tabelle XXV zusammengestellt.

Diese Zahlen zeigen deutlich die große Bedeutung der DEK für biologische Vorgänge; überlegt man nur, daß nach der Nernst-Thomsonschen Regel die Dissoziation der Salze umso größer ist, je höher die DEK des Lösungsmittels ist, so erkennt man, daß im Blut gänzlich andere Dissoziationsverhältnisse herrschen müssen als im Wasser.

Es seien hier nur noch die DEK von drei Farbstoffen, gleichfalls von Fürth bestimmt, angegeben, da dieselben zu histologischen Färbungen verwendet werden.



Nachtblau fest	4,4
Kongorot fest	20,0
Methylenblau fest	18,1

Tabelle XXV.

Substanz	DEK	Substanz	DEK
Stärke	11,6	Menschliches Blut	85,5
Dextrin	8,0	Menschliches Blutserum	85,5
Casein	8,0	Blutkuchen (nach Trocknen und Pulverisieren)	84,0
Hämoglobin	14,2	Pferdeserum	85,0
Cholesterin	5,4	Diphtherieheilserum	85,5
Lecithin	13,0	Meerschweinchenserum	85,2
Lecithin in Wasser emulgiert		Inaktiviertes Serum	
Gew.-Proz.	DEK	1/2 Stunde erhitzt	83,4
0,075	77,5	1/2 Stunde geschüttelt	81,9
0,15	74	Fraktionen des menschl. Serum:	
Pepsin in Wasser gelöst		Albuminfraktion	82,5
Gew.-Proz.	DEK	Globulinfraktion	85,2
1	78,5		
2	76,0	Froschmuskelsubstanz	83
Trypsin in Wasser gelöst		Gehirnsubstanz des Menschen:	
Gew.-Proz.	DEK	graue	85,0
0,25	81,5	weiße	90,0
0,5	84		
Kuhmilch	66	Nervus opticus vom Rind	89
Sahne	63		
Eiweiß	68	Gewebssubstanz grüner Blätter	83
Eigelb	60		

Eine interessante Erscheinung haben Fürth und Keller (41) beobachtet, sobald man Serum mit geringen Mengen von Äthylalkohol versetzt. Die DEK des Serums steigt bei Zusätzen von wenigen Promille an Alkohol erst sehr steil an bis zum Wert 93, fällt dann und geht bei immer größeren Zusätzen, wobei Koagulation des Serums eintritt, einem konstanten Wert zu. Auch die Leitfähigkeit zeigt, wie zu erwarten, bei der gleichen Menge zugesetzten Alkohols ein Maximum. Andere physikalische Eigenschaften des alkoholversetzten Serums, welche von Fürth und Blüh (42) bestimmt wurden, gestatteten das Verhalten des Alkohols mit Hilfe von Dipolvorstellungen zu erklären. Die gefundene Beeinflussung des Serums durch Alkohol läßt sich zur Deutung der physiologischen Einflüsse des Alkohols heranziehen.

Die bekannte Erscheinung, daß die antiseptische Wirkung von äthylalkoholischer Sublimatlösung mit dem Wassergehalt zunimmt, erklären W. Hellenbrand und G. Joachimoglu (61) auf die Weise, daß bei stärkerer Wasserverdünnung die DEK des Lösungsmittels größer wird und dadurch die Dissoziation des Sublimats wächst. Die Verfasser haben Sublimatlösungen von verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt und auf ihre antiseptische Wirkung hin geprüft und finden, daß das Sublimat in Lösungsmitteln mit kleiner DEK keine antiseptische Wirkung entfaltet.

Von E. A. Hafner (58) ist während Abfassung dieses Referats ein zusammenfassender Bericht: „Biologie und Dielektrizitätskonstante" erschienen. Nach Besprechung der allgemeinen Grundlagen, der Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und DEK bespricht Hafner die Bedeutung der DEK für die Biologie. Über den gegenwärtigen Stand der Frage schreibt er: „Betrachtet man die allgemeinen Grundlagen und vergleicht damit das bis jetzt experimentell beigebrachte Material über die Rolle der DEK im organischen Geschehen, so ist es offensichtlich, daß wir nicht über die ersten Anfänge hinaus sind. Noch ein weites, unbetretenes Arbeitsfeld liegt brach". Im Hafnerschen Referat findet sich ein reichhaltiges Literaturverzeichnis, in welchem die einschlägige Literatur nachzuschlagen ist.

Das Interesse, welches nun auch die Biologen an der DEK zu gewinnen scheinen, wird am deutlichsten dadurch illustriert, daß kürzlich in Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden ein Referat über Methoden zur Bestimmung der DEK, welche für die Biologie von Bedeutung sein können, erschienen ist, welches J. Errera zum Verfasser hat (31).

III. Feste Körper.

1. Zur Bestimmung der DEK fester Dielektrika lassen sich so ziemlich alle gebräuchlichen Meßmethoden heranziehen. Häufig wird der feste Körper pulverisiert und nach der Starkeschen Methode untersucht, wobei ein Flüssigkeitsgemisch gleicher DEK aufgesucht wird. In letzter Zeit haben die Messungen dadurch eine Bereicherung erfahren, weil wegen weiter unten zu besprechender Eigenschaften der Phosphore diese Stoffe häufig und mit empfindlichen Methoden untersucht wurden.

1. Die DEK fester Substanzen bei verschiedenen Bedingungen. Von S. Gagnebin (44) ist die Temperaturabhängigkeit der DEK von kristalliertem Quarz bei hohen Temperaturen bestimmt worden. Bei Messungen parallel zur Hauptkristallachse fand er einen Anstieg der DEK um das 2,8 fache zwischen 220° und 300° C. Die DEK zeigt bei 575°, wo eine Umwandlung stattfindet, keine Veränderung, sondern bleibt von 300° bis 650° auf einem konstanten Wert. Genauere Zahlenangaben macht der Verfasser in einer späteren Mitteilung.

E. Baumann (5) hat die DEK einer großen Anzahl fester Salze bestimmt. Die von ihm erhaltenen Zahlenwerte werden von Heydweiller (70) in seiner Arbeit über den Zusammenhang von Dichte, DEK und Refraktion verwertet. Die DEK einiger Vanadiumverbindungen sind von Loomis und Schlundt (98) untersucht worden. Mit der Herwegschen



Apparatur (vgl. B, 1) hat Joachim (82) die DEK von festen anorganischen Salzen bestimmt. Die Salze wurden fein pulverisiert in einen Nickeltiegel gepreßt. Es ergaben sich folgende Resultate:

Substanz	DEK
KCl	2,42
$KAl(SO_4)_2$	3,87
$PbCl_2$	6,03
$PbSO_4$	16,07
$(COOH)_2Pb$	2,57
S (amorph)	4,76
$HgCl_2$	2,95
$Hg(CN)_2$	3,11
$(NH_4)_2SO_4$	3,31

Ein Vergleich dieser Zahlen mit den mit Hilfe der Starkeschen Methode erhaltenen zeigt beispielsweise beim KCl, daß die DEK dieses Salzes nach der Joachimschen Methode kleiner gefunden wird. Auch die Temperaturabhängigkeit der DEK einiger Salze wurde untersucht. Es ergaben sich keine beobachtbaren DEK-Differenzen. Doch wird vom Verfasser vermutet, daß mit der empfindlicheren Überlagerungsmethode eine Temperaturabhängigkeit zu konstatieren wäre. Solche Beobachtungen wären besonders bei denjenigen Salzen interessant, welche mit Temperaturänderung eine intramolekulare Umlagerung erfahren. Im folgenden die Beobachtungen von Joachim:

Substanz	+ 17°	— 5°	— 20°	— 30°	— 45°	— 60°	— 180°
S	2,84	2,84		2,84		2,84	2,84
$(NH_4)SO_3$	2,56		2,56		2,56	2,56	2,55
$HgCl_2$	2,58	2,58	2,58		2,58	2,58	
$Hg(CN)_2$	2,41		2,41		2,41	2,41	
$PbCl_2$	4,29	4,29		4,29		4,29	4,29

Die DEK natürlicher und künstlicher Edelsteine und des Bernsteins untersucht R. Fellinger (34). Veranlassung bot die Frage, ob es möglich sei, aus dem dielektrischen Verhalten synthetische Edelsteine von natürlichen zu unterscheiden. Eine solche Unterscheidungsmöglichkeit wurde aber durch die Fellingersche Arbeit nicht erzielt. Die Messung erfolgte durch Aufhängung eines dünnen Scheibchens des Kristalls zwischen Kondensatorplatten. Das Drehmoment, welches die Scheibe im elektrischen Wechselfeld erfährt, wird mit Spiegel und Skala abgelesen. Die folgende Zusammenstellung gibt über die DEK-Werte einen Überblick.

Topas	$\varepsilon_a = 6{,}2512$	$\varepsilon_b = 6{,}5357$	$\varepsilon_c = 6{,}4412$
Beryll	$\varepsilon_\perp = 7{,}023$	$\varepsilon_\parallel = 6{,}076$	
Rubin	13,2663	11,284	
Saphir, farblos .	13,186	11,418	
Synthetischer Rubin . . .	13,3838	11,0361	
Synthetischer Saphir, farblos	12,80	11,029	
Bernstein . . .	2,863		

Rogers (128) bestimmt die DEK von Seide nach der Brückenmethode. Es wird einmal zwischen die Kondensatorplatten ein Gemisch Luft—Seide, dann Paraffin—Seide gebracht. Für weißen Satin erhält er 4,6, für schwarzen Satin 4,97 und für weiße Seide 4,6. Die DEK des Glimmers hat Weeks (164) untersucht: er fand bei Entfernung aller Luftschichten nie einen kleineren Wert als 6,4. Zur Bestimmung der DEK von keramischen Massen wurde von Burmester (17) ein besonderes Verfahren ausgearbeitet. G. E. Bairsto (3) hat die DEK von Löschpapier, Glas, Guttapercha, Marmor usw. untersucht. Er arbeitete mit ungedämpften Wellen verschiedener Frequenzen und erhielt folgende DEK-Werte:

Frequenz	Papier	Glas	Gummi	Guttapercha	Marmor	Schiefer
920	1,83	6,6	2,73	2,92	8,88	50,0
$4 \cdot 10^5$	1,72	6,2	2,51	2,42	8,05	12,9
$8 \cdot 10^5$	1,72	6,2	2,45	2,70	7,8	10,0
$2{,}6 \cdot 10^6$						8,95

Schon früher hatte R. Jaeger (79) die DEK verschiedener fester Körper in Zusammenhang mit der Dipoltheorie untersucht. Die Debyesche Theorie der anomalen Dispersion ist auf feste Körper nicht anwendbar, doch hat Rubens auch eine Änderung der DEK fester Körper im Gebiet der langen elektrischen Wellen behauptet. Zur Messung wurde hauptsächlich eine Lechersche Anordnung verwendet. Zur Untersuchung gelangten Glas, Quarz, Gummi, Marmor, verschiedene anorganische Salze usw. In einem beträchtlichen Wellenlängenbereich bis hinunter zu 10 m konnte keine Dispersion beobachtet werden.

Brommels (16) hat die DEK von Eis bestimmt und nach der Nernstschen Methode den

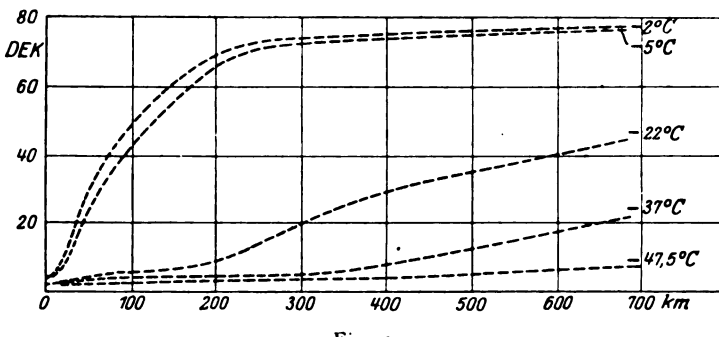


Fig. 35.

Wert 3,40 erhalten. Die Absorption des Eises für elektrische Wellen bestimmte Granier (51).

In einer Arbeit über die Bestimmung der DEK fester Körper in der Nähe des Schmelzpunktes berichtet Errera (Journ. de Phys. 5, 304, 1924) auch über die Messungen an Eis. Die Messung erfolgte nach der Nernstschen Methode mit Wellenlänge zwischen 500 m bis 1000 km. Für verschiedene Temperaturen ergibt sich das in Fig. 35 veranschaulichte Verhalten. Die weiteren Untersuchungen von Errera erstrecken sich auf Dimethylsulfat, Nitrobenzol, Essigsäure und andere Substanzen. Es ergibt sich allgemein, daß im festen Zustand anomale Dispersion besteht und daß die Dispersion in der Weise von der Temperatur abhängt, daß die DEK um so weniger bei Übergang zu längeren Wellen zunimmt, je tiefer die Temperatur ist.

2. Die DEK der Phosphore. Nach Lenard geschieht das Nachleuchten der Phosphore in der Weise, daß von den z. B. in einem $ZnSCu$-Phosphor enthaltenen Kupferatomen durch die Wirkung des Lichtes Elektronen abgespalten werden. Diese Elektronen kommen in den Bereich von Schwefelatomen und werden von diesen eine gewisse Zeit festgehalten. Beim Rückgang der Elektronen zum Kupfer wird die Wellenlänge der Phosphorbande ausgestrahlt.

Die großen Widersprüche, welche darin bestanden, daß verschiedene Autoren einen positiven, andere einen negativen Temperaturkoeffizienten für feste Stoffe im allgemeinen fanden, veranlaßten F. Schmidt (144), die Temperaturabhängigkeit der DEK des Schwefels und eines $CaBi$-Phosphors zu verfolgen. Das Resultat war, daß ein fast geradliniger Anstieg der DEK mit der Temperatur konstatiert wurde.

In einer anderen Arbeit untersuchte Schmidt die DEK einer Reihe verschiedenster Phosphore (145). Die Messung erfolgte mit Hilfe ungedämpfter Wellen und Überlagerungsempfang. Die Phosphore wurden in Pulverform nach der Starkeschen Methode verwendet. Als Flüssigkeiten, welche durch Variation des Mischungsgrades so weit verändert werden, daß sie die gleiche DEK wie der zu untersuchende Phosphor haben, kamen hauptsächlich in Betracht: Toluol, Äther, Chloroformgemische usw., also solche Flüssigkeiten, welche die Phosphore nicht angreifen. Wenn man die Phosphore in Gruppen einteilt, so kann man für die in dieser Gruppe vorkommenden Stoffe die Mittelwerte der DEK nehmen; diese Werte sind für die Gruppe charakteristisch. Es haben von den Sauerstoffphosphoren die

Calciumphosphore die DEK	7,20
Strontiumphosphore . . .	7,44
Bariumphosphore	8,43

von den Schwefelphosphoren die

Calciumphosphore die DEK	7,68
Strontiumphosphore . . .	8,65
Bariumphosphore	8,50
Zinkphosphore	7,26

Wie man sieht, haben die Sauerstoffphosphore im Mittel kleinere DEK als die Schwefelphosphore. Hingegen zeigen Selenphosphore höhere DEK.

Gudden und Pohl (55), (56), haben am Sidotblendenphosphor eine bis dahin nicht bekannte Erscheinung beobachtet, daß sich nämlich die DEK dieses Phosphors mit der Belichtung erhöht. Die Verfasser arbeiteten mit monochromatischem Licht. Um das Dielektrikum im optischen Bild einer Spektrallinie unterbringen zu können, mußte der Kondensator recht klein gewählt werden. Er bestand aus Messingstreifen. welche auf Glimmer aufgeschraubt waren. In dem zwischen beiden befindlichen Raum wurde das Kristallpulver eingepreßt. Die Messung erfolgte mit ungedämpften Wellen und der Länge 100 m und Überlagerungsempfang. Für die DEK der Sidotblende ergab sich der Wert 7,2. Durch Belichtung wird dieser Wert stark erhöht. Der Effekt steigt im monochromatischen Licht langsamer als proportional der Lichtintensität an;

dabei zeigt sich eine selektive spektrale Verteilung.

Nach der gleichen Methode hat W. Molthan (108, 109) den beschriebenen Effekt weiter untersucht. Wenn die Belichtung mit der Quecksilberlinie 436 $\mu\mu$ erfolgte, so ergab sich für den *Zn*-Phosphor eine Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Wellenlänge	DEK
2000	13,9
1500	13,25
1100	12,4
800	11,7
600	11,1
450	10,7
300	10,2
0	8,07

Mit abnehmender Wellenlänge wird die durch das Licht bewirkte Erhöhung der DEK des Phosphors verkleinert.

Gleichfalls anschließend an die Beobachtung von Gudden und Pohl hat Herweg (65) die Temperaturabhängigkeit des Belichtungseffektes am *ZnSCu*-Phosphor untersucht. Herweg stellt sich die Frage, ob beim Mechanismus der Lichtaussendung (siehe oben) die Beweglichkeit der Elektronen durch die Belichtung nur vergrößert wird oder die Bindung am Schwefelatom sehr schwach ist, so daß dieses gebundene Elektron leicht verschoben wird. Würde man also den Phosphor bei sehr tiefen Temperaturen untersuchen und bei Bestrahlung eine Vergrößerung der DEK finden, so ließe sich aus der Vergrößerung ein Schluß auf die Festigkeit der Bindung des Elektrons am Schwefelatom ziehen. Denn nach Lenard tritt bei sehr tiefen Temperaturen ein Nachleuchten der Phosphore nicht auf, obzwar eine Aufspeicherung der Lichtenergie erfolgt, d. h. es werden zwar vom Kupfer Elektronen abgespalten und vom Schwefel gebunden, aber sie kehren in ihre alte Lage nicht mehr zurück. Da aber *ZnSCu*-Phosphor auch noch bei — 170° nachleuchtet, lassen sich aus den Herwegschen Messungen keine Schlußfolgerungen ziehen, da die Messungen nur bis zur erwähnten Temperatur geführt worden sind. Die Messung erfolgte mit der vom Verfasser angegebenen Überlagerungsmethode (vgl. B, 5).

In einer zweiten Arbeit beschäftigt sich Herweg (66) damit, ob die beweglichen Elektronen durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflußt werden können und wie sich damit im Zusammenhang die DEK ändert. Der Phosphor wurde so lange belichtet, bis die Vergrößerung der DEK einen Endwert erreicht hatte. Dann wurde bei weiter andauernder Belichtung das elektrische Feld angelegt. Bei genügend starken Feldern zeigte sich eine Verkleinerung der DEK. Es ergibt sich die Notwendigkeit des Anlegens einer Minimalfeldstärke (1300 Volt/cm), um den Effekt zu erzielen.

Mit der Temperaturabhängigkeit des *ZnSCu*-Phosphors befaßt sich auch eine Arbeit von Wilde (168). Die DEK wird durch Belichtung am stärksten bei der Temperatur 140° C erhöht; bei Temperaturen unter — 100° und über 360° wird der Erhöhungseffekt unmeßbar. Der zeitliche Anstieg des Effekts wird im Anfang der Belichtungszeit mit der Energie der Strahlung proportional gefunden.

Eine Besprechung über den von ihnen gefundenen Effekt geben Gudden und Pohl (57). Die Tatsache, daß er bisher uur am *ZnSCu-α*-Phosphor beobachtet worden ist, wird von den Verfassern als eine Frage der Meßgenauigkeit angesehen.

3. Die dielektrischen Nachwirkungserscheinungen. Wenn auch die Besprechung der dielektrischen Nachwirkung nicht unbedingt in den Rahmen dieses Berichtes gehört, sollen einige Worte darüber gesagt sein. Wagner (158) hat schon früher die Nachwirkung durch die Existenz fertiger Dipole erklärt. Von Ulfilas Meyer stammen Bemerkungen zur dielektrischen Nachwirkung. Experimentell beschäftigt sich mit den elektrischen Deformationen der Dielektrika B. L. Bouchet (14). Über die dielektrische Hysteresis handelt eine Arbeit von M. Mouline (110). Dabei findet er unter anderem einen Einfluß der Periode, was auf viskose Hysteresis zurückzuführen ist. Dielektrische Anomalien von Rochellesalzkristallen beobachtet J. Valasek (153).

S. Mikola (107) zeigt, daß die typischen Dielektrika im elektrischen Feld fast immer permanent polarisiert werden. Einem solchen permanent elektrisierten Dielektrikum hat Môtotaro Eguchi (111) den Namen „Elektret" gegeben, Einige Wachse und Harze, welche im flüssigen Zustand eine mäßige Leitfähigkeit haben, sind im festen Zustand sehr gute Isolatoren. Der Verfasser läßt ein Gemisch von Harzen und Wachsen in einem elektrischen Feld erstarren. Das Dielektrikum zeigt dann, nachdem es vollständig erstarrt ist, auch wenn es aus dem Feld herausgenommen wird, starke Polaritäten. Dabei läßt sich die Polarität durch Erwärmen mit dem Bunsenbrenner, bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, Waschen mit verschiedenen Reagentien usw., nicht aufheben. Eine Abnahme der Oberflächendichte der freien Ladung konnte auch nach jahrelanger Beobachtung nicht gefunden werden.

Literatur seit dem Jahre 1912.

(Ältere Literatur ist in 147 nachzuschlagen.)

1) W. Anderson, Zeitschr. f. Phys. **20**, 166, 1923.
2) K. H. A. Angervo und Mikko Liiri, Ofvers. Finsk Vetensk. Soc. Förh. **56**, 9, 1913/14.
3) G. E. Bairsto, Proc. Roy. Soc. London **96**, 363, 1920.
4) H. Barkhausen und K. Kurz, Physik. Zeitschr. **21**, 1, 1920.
5) E. Baumann, Dissertation 1914, Rostock.
6) G. E. Bell und F. Y. Poynton, Phil. Mag. **49**, 1065, 1925.
7) C. Bergholm, Zeitschr. f. Phys. **8**, 68, 1921.
8) O. Blüh, Zeitschr. f. phys. Chemie **106**, 341, 1923; **111**, 251, 1924.
9) —, Zeitschr. f. Phys. **25**, 220, 1924.
10) R. Bock, Zeitschr. f. Phys. **31**, 534, 1925.
11) S. Boguslawski, Physik. Zeitschr. **15**, 283, 1914.
12) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **1**, 221, 1920.
13) M. Born u. H. Kornfeld, Physik. Zeitschr. **24**, 121, 1923.
14) B. L. Bouchet, Ann. de Phys. **12**, 295, 1919.
15) G. Breit und H. Kamerlingh-Onnes, Comm. from the Phys. Lab. of the University of Leiden. Nr. 171.
16) H. Brommels, Soc. Scient. Fenn. Comment. phys. mat. **1**, 1922,
17) A. Burmester, Arch. f. Elektrotechnik **13**, 146, 1924
18) A. P. Carman, Phys. Rev. **24**, 396, 1924.
19) — und G. T. Lorance, Phys. Rev. **20**, 715, 1922.
20) R. Clausius, Mechanische Wärmetheorie, II. Bd., S. 65, 1879.
21) K. T. Compton und C. T. Zahn, Phys. Rev. **23**, 781, 1924.
22) P. A. Cooper, Nature **109**, 814, 1922.
23) K. Czukor, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 73, 1915.
24) P. Debye, Physik. Zeitschr. **13**, 97, 1912; **13**, 295, 1912.
25) —, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 777, 1913.
26) —, Handbuch der Radiologie, Bd. VI, S. 597, 1924.
27) L. Ebert, Zeitschr. f. phys. Chem. **113**, 1, 1924.
28) —, Zeitschr. f. phys. Chem. **114** 430, 1925.
29) F. Eckert, Verh. d. D. phys. Ges. **15**, 307, 1913.
30) J. Errera, Kolloidzeitschr. **31**, 58, 1922; **32**, 157, 240, 373, 1923.
31) —, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden (Abderhalden), IIIA, S. 911.
32) G. Falkenberg, Ann. d. Phys. **61**, 160, 1920.
33) —, Ann. d. Phys. **61**, 167, 1920.
34) R. Feilinger, Ann. d. Phys. **60**, 181, 1919.
35) Ch. Franke, Ann. d. Phys. **77**, 159, 1925.
36) E. C. Fritts, Phys. Rev. **21** 198, 1923.
37) O. E. Frivold, Physik. Zeitschr. **22**, 603, 1921.
38) R. Fürth, Ann. d. Phys. **70**, 64, 1923.
39) —, Zeitschr. f. Physik **22**, 98 1924.
40) —, Physik. Zeitschr. **25**, 676, 1924.
41) R. Fürth und R. Keller, Biochem. Zeitschr. **141**, 187, 1923.
42) R. Fürth und O. Blüh, Kolloidzeitschr. **34**, 129, 1924.
43) — —, Kolloidzeitschr. **34**, 259, 1924.
44) S. Gagnebin, C. R. soc. suisse de phys. 1923.
45) R. Gans, Ann. d. Phys. **64**, 481, 1921.
46) R. Gans und H. Isnardi, Zeitschr. f. Phys. **9**, 153, 1922.
47) E. W. Gill, Rad Rev **2**, 450, 1921.
48) E. W. B. Gill und J. H. Morell, Phil. Mag. **44**, 161, 1922.
49) W. Glitsch, Physik. Zeitschr. **23**, 544, 1922.
50) W. Graffunder, Ann. d. Phys. **70**, 225, 1923.
51) J. Granier, Compt. rend. **179**, 1313, 1924.
52) M. Grenacher, Ann. d. Phys. **77**, 138, 1925.
53) F. V. Grimm und W. A. Patrick, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2794, 1923.
54) M. Grützmacher, Zeitschr. f. Phys. **28**, 342, 1924.
55) B. Gudden und Pohl, Zeitschr. f. Phys. **1**, 365, 1920.
56) — —, Ann. d. Phys. **68**, 154, 1922.
57) — —, Zeitschr. f. Phys. **30**, 14, 1924.
58) E. A. Hafner, Ergebnisse der Physiologie **24**, 566, 1925.
59) W. Hammer, Ber. d. Naturf. Ges. Freiburg, 1920.
60) E. A. Harrington, Phys. Rev. **8**, 581, 1916.
61) W. Hellenbrand u. G. Joachimoglu, Biochem. Zeitschr. **153**, 131, 1925.
62) H. Hellmann u. H. Zahn, Physik. Zeitschr. **26**, 680, 1925.
63) J. Herweg, Verh. d. D. phys. Ges. **21**, 572, 1919.
64) —, Zeitschr. f. Phys. **3**, 36, 1920.
65) —, Zeitschr. f. Phys. **16**, 23, 1923.
66) —, Zeitschr. f. Phys. **16**, 29, 1923.
67) J. Herweg u. W. Pötzsch, Zeitschr. f. Phys. **8**, 1, 1921.
68) W. Hertwig, Ann. d. Phys. **42**, 1099, 1913.
69) W. Herz, Zeitschr. f. Phys. **3**, 308, 1920.
70) A. Heydweiller, Zeitschr. f. Phys. **3**, 308, 1920.
71) —, Physik Zeitschr. **26**, 526, 1925.
72) Hikoo Saegusa, Science Rep. **10**, 445, 1922.
73) F. Holborn, Zeitschr. f. Phys. **6**, 328, 1921.
74) E. Hückel. Zeitschr. f. Phys. **26**, 93, 1925.
75) W. H. Hyslop u. A. P. Carman, Phys. Rev. **15**, 243, 1920.
76) H. Isnardi, Physik. Zeitschr. **22**, 230, 1921.
77) —, Zeitschr. f. Phys. **9**, 153, 1922.
78) L. C. Jackson, Phil. Mag. **43**, 481, 1922.
79) R. Jaeger, Ann. d. Phys. **53**, 409, 1917.
80) M. Jezewski, Journ. de Phys. **5**, 59, 1924.
81) —, Ann. d. Phys. **75**, 108, 1924.
82) H. Joachim, Ann. d. Phys. **60**, 570, 1919.
83) M. Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 14, 1919.
84) L. T. Jones u. H. C. Tasker, Phys. Rev. **18**, 330, 1921.
85) Karolus u. Prinz Reuß, Physik. Zeitschr. **22**, 362, 1921.
86) W. Kast, Ann. d. Phys. **73**, 145, 1924.
87) R. Keller, Kolloidzeitschr. **36**, 173; **37**, 255, 1925; **29**, 293, 1921.
88) —, Biochem Zeitschr. **115**, 134, 1921; **128**, 409, 1922; **136**, 163, 1923.
89) O. Klein, Medd. Nobelinstitut **3**, Nr. 24, 48, 1918.
90) L. Kockel, Ann. d. Phys. **77**, 417, 1925.
91) J. Kroò, Physik. Zeitschr. **13**, 246, 1912.
92) L. Lange, Zeitschr. f. Phys. **33**, 169, 1925.
93) R. T. Lattey, Phil. Mag. **41**. 829, 1921.
94) M. E. Lear, Journ. phys. chem. **28**, 889, 1924.
95) P. Lertes, Zeitschr. f. Phys. **5**, 257, **6**, 56, 1921.
96) — Zeitschr. f. Phys. **8**, 72, 1921.
97) — Physik Zeitschr. **22**, 621, 1922.
98) A. G. Loomis u. H. Schlundt, Journ. phys. chem. **19**, 734, 1915.
99) R. Lorenz, Zeitschr. f anorg. Chem. **153**, 370. 1924.
100) — u. W. Herz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **127**, 369, 1923.
101) R. Lundblad, Zeitschr. f. Phys. **5**, 349, 1921.
102) R. Mesny, L'onde électrique, Jan. 1924.
103) G. Meßtorff, siehe R. Wachsmuth (157).
104) E H. L. Meyer, Zeitschr. f. Phys. **24**, 148, 1924; Ann. d. Phys. **75**, 801, 1924.
105) Ulf. Meyer, Verh. d. D. phys Ges. **19**, 139, 1917.
106) F. Michaud u. A. Balloul, Ann. de Phys. **11**, 295, 1919.
107) S. Mikola, Zeitschr. f. Phys. **32**, 4, 1925.
108) W. Molthan, Zeitschr. f. Phys. **4**, 262, 1921.
109) —, Zeitschr. f. Phys. **5**, 284, 1921.
110) M. Mouline, Ann. de Toulouse **14**, 71, 1923.
111) Mototaro Eguchi, Phil. Mag. **49**, 178, 1925.

112) H. G. Möller, Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen. Braunschweig, Vieweg 1922.
113) Occhialini u. Bodareu, Ann. d. Phys. **42**, 67, 1913.
114) L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924.
115) Pagliarneo, Phys. Rev. **23**, 300, 1924.
116) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **6**, 319, 1921.
117) Pekka Siivola, Soc. Scient. Fenn. Comment. phys. mat. **1**, Nr. 18, S. 7, 1922.
118) W. Pocher, Jahrb. d. Math.-Naturw. Fakultät Göttingen 1923, S. 46.
119) G. Pohrt, Ann. d. Phys. **42**, 569, 1913.
120) G. Potapenko, Zeitschr. f. Phys. **20**, 21, 1923.
121) W. P. Powers u. J. C. Hubbard, Phys. Rev. **15**, 535, 1920.
122) L. Pungs u. G. Preuner, Physik. Zeitschr. **20**, 543, 1919.
123) S. Ratnowsky, Verh. d. D. phys. Ges. **15**, 497, 1913.
124) M. Reich (gemeinsam mit W. Pocher), Verh. d. D. phys. Ges. **4**, 1923.
125) M. Reinganum, Ann. d. Phys. **38**, 649, 1912.
126) Rein-Wirtz, Radiotelegraphisches Praktikum. Berlin, Springer. 1922.
127) H. Riegger, Ann. d. Phys. **59**, 753, 1919.
128) F. J. Rogers, Phys. Rev. **16**, 370, 1920.
129) Romanoff, Ann. d. Phys. **69**, 125, 1922.
130) H. Rubens, Verh. d. D. phys. Ges. **17**, 315, 1915.
131) H. Rukop, Ann. d. Phys. **42**, 215, 1913.
132) A. Sachanow u. J. Prscheborowsky, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 39, 1914.
133) Sauzin, C. R. **171**, 164, 1920.
134) L. A. Sayce u. H. V. A. Briscoe, Journ. Chem. Soc. **127**, 315, 1923.
135) C. P. Smyth, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2151, 1924.
136) —, Phil. Mag. Mai 1923, März 1924.
137) S. Sommer, Dissertation Berlin 1923.
138) G. C. Southworth, Phys. Rev. **23**, 631, 1924.
139) Sutherland, Phil. Mag. **39**, 1, 1895.
140) Cl. Schaefer u. J. Merzkirch, Zeitschr. f. Phys. **13**, 166, 1923.
141) A. Scheibe, Ann. d. Phys. **73**, 54, 1924.
142) H. Schlundt u. Underwood, Journ. phys. Chem. **19**, 338, 1915.
143) — u. F. O. Germann, Journ. phys. Chem. **29**, 353, 1925.
144) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **44**, 329, 1914.
145) —, Ann. d. Phys. **64**, 713, 1921.
146) E. Schrödinger, Wiener Ber. **21** (IIa), 1937, 1912.
147) —, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, herausgeg. von L. Grätz, S. 157, Bd. I, Lief. 2, 1912.
148) F. Tank, Physik. Zeitschr. **17**, 114, 1916.
149) K. Theodortschick, Physik. Zeitschr. **23**, 344, 1922.
150) Thiel u. Daßler, Zeitschr. f. phys. Chem. **108**, 298, 1924.
151) J. J. Thomson, Phil. Mag., Mai 1914.
152) H. Ulich, Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 413, 1925.
153) J. Valasek, Phys. Rev. **24**, 560, 1924.
154) Yrjö Väisälä, Oefers. Finsk. Vetensk. Soc. Förh. **57**, 9, 1914/15.
155) L. Verain, C. R. **154**, 345, 1912.
156) —, Ann. de Phys. **1**, 255, 1914.
157) R. Wachsmuth (nach Versuchen von G. Meßtorff), Verhandl. d. D. phys. Ges. **3**, 7, 1922.
158) K. W. Wagner, Verh. d. D phys. Ges. **15**, 45, 1913; Ann. d. Phys. **40**, 817, 1913.
159) F. Waibel, Ann. d. Phys. **72**, 161, 1923.
160) P. Walden, Bulletin St. Petersbourg 1912, S. 305.
161) — u. H. Ulich, Zeitschr. f. phys. Chem. **110**, 43, 1924.
162) — u. O. Werner, Zeitschr. f phys. Chem. **111**, 465, 1924.
163) —, H. Ulich u. O. Werner, Zeitschr. f. phys. Chem. **115**, 177, 1925; **116**, 261, 1925.
164) J. H. Weeks, Phys Rev. **19**, 272, 1922.
165) R. Weichmann, Phys. Zeitschr. **22**, 535, 1921.
166) H. Weigt, Physik. Zeitschr. **22**, 643, 1921.
167) P. Weiß, C. R. **178**, 739, 1924.
168) R. Wilde, Zeitschr. f. Phys. **15**, 350, 1923.
169) M. Wolfke u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. from the Phys. Labor. of the University of Leiden. Nr. 171, S. 9.
170) H. Zahn, Zeitschr. f. Phys. **31**, 362, 1925.
171) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924.
172) J. Zenneck u. H. Rukop, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie, 5. Auflage. Stuttgart, Enke. 1925.

Prag, 19. Dezember 1925.

(Eingegangen 21. Dezember 1925.)

BESPRECHUNGEN.

A. v. Jhering, Maschinenkunde für Chemiker. (Handbuch der angew. physikal. Chemie, herausgegeben von G. Bredig, Band III.) Gr.-8⁰. VIII u. 348 S., m. 280 Abb. u. 7 Tafeln. 3., umgearb. Aufl. Leipzig, J. A. Barth. 1925. RM. 18.—, geb. RM. 20.—.

Die neue, noch von dem kürzlich verstorbenen Verfasser selbst fertiggestellte Auflage des bekannten Werkes ist auch für die heute zahlreichen in der chemischen Großindustrie tätigen Physiker von erheblichem Interesse, und das um so mehr, als wohl die Mehrzahl dieser ihre Ausbildung auf Universitäten genossen haben und daher rein technischen Dingen etwas ferner stehen werden. Das Buch erfüllt seinen Zweck durch seine klare und übersichtliche, durch zahlreiche instruktive Abbildungen und Tafeln unterstützte Darstellung.

Der Umfang einiger Kapitel, z. B. des Teiles II, Kap. 1 u. 2, Dampfkessel und -maschinen, erscheint allerdings für den vorliegenden Zweck etwas reichlich bemessen. Es ist hier keineswegs erforderlich, eine möglichst große Anzahl von Kessel- und Maschinentypen zu beschreiben. Weniger wäre hier mehr gewesen. Vermißt wird hierbei die Beschreibung einer modernen Höchstdruckkesselanlage. Dafür kommen andere Kapitel wieder zu kurz, z. B. der Abschnitt „Destillation" (Kap. 3, § 3 des III. Teiles). Hier müßte die sehr umfangreiche Beschreibung einer Apparatur zur Verarbeitung des Rohgaswassers auf Seite 252 bis 259 (!) ganz erheblich gekürzt und dafür mehr auf die Konstruktion und Arbeitsweise moderner Destillierkolonnen eingegangen werden.

Da das Werk sich keineswegs auf rein maschinelle Dinge beschränkt, sondern sich auch vielfach mit mancherlei apparativen Einrichtungen beschäftigt, würde eine Ergänzung nach dieser Seite seine Brauchbarkeit wesentlich steigern. Einige Stichworte: Teil III, Kap. 2 Plausonsche Kolloidmühle, Rohrmühlen; Kap. 3 Absorptionstürme, Scheibenwascher u. ä., Trommel-, Dreh- und Tauchfilter, Windsichter, magnetische Erzscheidung, Flotationsverfahren. Teil IV, Kap. 1 u. 2

Rührgefäße, Autoklaven u. dgl. sowie Kap. 4 Krause- und Bühler-Trockner usw. Ferner Auslauge-, Löse- und Kristallisationseinrichtungen und dergleichen mehr.

Hansen.

H. Hahn u. H. Tietze, Einführung in die Elemente der höheren Mathematik. Gr.-8°. XII u. 332 S. m. 83 Fig. Leipzig, S. Hirzel. 1925. Geh. M. 18.—, geb. M. 20.—.

Das vorliegende Werk, in mehrfacher Umarbeitung aus volkstümlichen Kursen an der Wiener Universität hervorgegangen, wendet sich an jeden, „der Differential- und Integralrechnung wegen ihrer Anwendungen in Natur- und technischen Wissenschaften lernen und nicht nur mechanisch ihre Regeln sich aneignen, sondern auch sie verstehen will". (Aus dem Vorwort.) In der Tat haben die Verfasser es verstanden, ihren Stoff so darzustellen, daß der Leser, durch praktische Probleme angeregt, zuerst den Sinn und Zweck der Sache kennen lernt, ehe Begriffe, Methoden, Beweise in endgültiger Fassung an ihn herantreten. Das Buch behandelt zunächst Zahlen, Grenzwerte und Funktionen, bringt dann die Elemente der Differential- und Integralrechnung und schließt mit einfachen Differentialgleichungen und dem Wichtigsten über Funktionen mehrerer Veränderlichen ab. Zahlreiche ausführlich durchgerechnete Beispiele aus Geometrie und Physik erweisen die oben gekennzeichnete Gesinnung des Werkes. Die Definition der Irrationalzahl ist mit der praktischen Aufgabe ihrer Berechnung durch Dezimalbrüche verwoben, die Definition der Zahl e, die Funktionalgleichungen für a^x und $\log x$, wie die Differentialgleichung für e^x sind an dem Problem der Zinseszinsrechnung herausgearbeitet. Die speziellen Differenzierungsmethoden werden erst durchgenommen, nachdem eine Reihe von Problemen behandelt ist, die den Begriff des Differentialquotienten im Verständnis fest zu verankern geeignet ist.

E. Nies.

F. Löwe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. (Fortschritte der Chem. Technologie in Einzeldarstellungen Bd. 6.) 166 S. mit 34 Abb. Dresden, Th. Steinkopff. 1925. Geh. M. 6.—, geb. M. 7.20—.

Der Verfasser gibt auf Grund seiner reichen Erfahrung und gründlichen Sachkenntnis eine auch für den Physiker nützliche zusammenfassende Darstellung der spektroskopischen, refraktrometrischen und interoferometrischen analytischen Methoden. Der eingehenden Beschreibung der Apparate (meist nach den Ausführungen von Zeiß) folgt die Darlegung der Meßmethoden mit vielen praktischen Hinweisen und ihrer Anwendung auf die speziellen chemischen und medizinischen Aufgaben. Physikalisch von besonderem Interesse und hier wohl zum erstenmal zusammenfassend besprochen dürften die quantitativen spektralanalytischen Methoden von Hartley und Gramont sein. Reichliche Literaturangaben ergänzen den Text. Jedenfalls kann das schöne und interessante Buch nur empfohlen werden.

R. Seeliger.

F. Honoré, Le Radium. 8°. VIII u. 145 S. mit Abbildungen u. Tafeln. Paris, Gauthier-Villars & Cie. 1926. Fr. 18.—.

Der Verfasser hat sich das Ziel gesteckt, in seinem Büchlein alles, was den Bildungshungrigen vom Radium interessieren kann, diesem zu vermitteln. In wesentlich historischer Darstellungsweise ohne Heranziehung auch nur der elementarsten Hilfsmittel der höheren Mathematik ist ihm dies auch vollständig gelungen. In Anknüpfung an Geläufiges wird der Leser in den Kapiteln: Radium und Licht, Entdeckung der Radioaktivität und des Radiums, die Merkwürdigkeiten des Radiums, in die Welt dieser Erscheinungen eingeführt. Die Kapitel: die Strahlungen des Radiums, Meßmethoden, Zerfallshypothese, Herkunft der Zerfallsenergie usw. ergänzen das Bild, das noch durch Abschnitte über Radiumindustrie und medizinische Anwendungen sowie einen kurzen Ausblick vervollständigt wird. Zahlreiche wörtliche Zitate beleben die Darstellung, welche sich auf das Wesentliche und Sicherste unseres Wissens vom Radium beschränkt und die Begrenztheit unseres Wissens unterstreicht, wo dies am Platze ist.

Kirsch.

O. Müller, Radioaktivität und neue Atomlehre. 164 S. m. 28 Abbildungen. Leipzig, Quelle & Meyer. 1926. Geb. M. 1.80.

Diese Schrift, welche als Band 222 der Sammlung „Wissenschaft und Bildung" erscheint, ist im Verhältnis zu ihrem Umfang äußerst reichhaltig. Auswahl, Anordnung und Darstellung des Stoffes darf mit Hinblick auf den Leserkreis, für den es bestimmt ist, im allgemeinen als gelungen bezeichnet werden. Es ist nur schade, daß das Büchlein so manchen Fehler enthält, der sich bei mehr Sorgfalt wohl hätte vermeiden lassen. Die Formel des Hexans H_6O_{14} (fett gedruckt) mag ja ein Druckfehler sein. Für die falschen Besetzungszahlen der Elektronenringe auf S. 128 (8 Elektronen in der innersten Schale!) kann man das doch nicht annehmen; ebensowenig bei der Angabe (S. 150), daß 100 kg Radium genügen würden, das Wärmegleichgewicht der Erde zu erhalten. Auf S. 95 heißt es: . . . daß das Thorium zunächst mit einer Halbwertszeit von 6,7 Jahren in . . . zerfällt. Solche „Ungenauigkeiten" in der Ausdrucksweise finden sich mehrere. In dem Zerfallsschema von *ThC* (S. 101) sind die Beschriftungen der Pfeile verwechselt usw.

Die angeführten Mängel sind um so mehr zu bedauern, als das Büchlein sicher einem vorhandenen Bedürfnis entspricht. An die ziemlich eingehende Darstellung der Ergebnisse der radioaktiven Forschung, die einige Vollständigkeit anstrebt, ist ein Kapitel über Atombau (Rutherford-Bohr, Isotopie usw.) angeschlossen. Ein Abschnitt über die Anwendung der radioaktiven Erscheinungen in Forschung und Praxis bildet den Abschluß.

Kirsch.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1926.

Technische Hochschule Aachen. **Starke:** Experimentalphysik II, 4; Übungen im physikalischen Laboratorium, 4 und 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Seitz:** Theorie der Wechselströme, 2; Experimentalphysik enzyklopädischer Kurs, 2; Übungen im physikalischen Praktikum, 2. — **Polis:** Klimatologie, 2; Aerologie, 1; Ausgewählte Kapitel der Meteorologie, 1; Meteorologische Technik, 1, Übungen, 2—4. — **Steubing:** Photographie, 1, Übungen, 2—3; Einführung in die Vakuumtechnik und ihre Anwendungen, 1. —

Universität Basel. **Hagenbach:** Experimentalphysik I, 6; Physikalisches Praktikum für Vorgerücktere, ganz- und halbtägig, für Anfänger (mit Veillon), 8, für Mediziner und Ärzte, 2; Physikalisches Kolloquium, 14 tägig, 2 *g*. — **Matthies:** Einführung in die Grund-



lagen der theoretischen Physik, mit Übungen, 5; Allgemeine Relativitätstheorie, 3; Mathematisch-physikalisches Seminar für Anfänger, 2. — **Veillon**: Linsen und Linsensysteme nach Gaußscher Theorie, 1; Handfertigkeitspraktikum (mit Zickendraht), 2. — **Zickendraht**: Magnetismus, 2; Radiopraktikum II, insbesondere Messungen an Elektronenröhren, 3. — **Zehnder**: Geschichte der Elektrizität und des Magnetismus, 1; Elektrotechnik: Starkstrom, 1. — **Schmid**: Die Erzeugung elektrolytischer Metallniederschläge, mit Demonstrationen, 1; Die Thermoelektrizität der Legierungen, 1. —

Universität Berlin. **Nernst**: Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Akustik, 5; Physikalisches Kolloquium (mit v. Laue), 2 *g*; Physikalische Forschungsarbeiten (mit Wehnelt, Pringsheim, Hettner und Jentzsch), tägl. — **Planck**: Theoretische Optik, 4. — **Hettner**: Allgemeine Mechanik, 4. — **v. Laue**: Relativitätstheorie, 2; Mathematisch-physikalische Übungen, 1 *g*; Physikalisches Proseminar (mit Einstein, Pringsheim, Hettner), 1½. — **Byk**: Nichteuklidische Geometrie und Mechanik, 2. — **Paschen**: Das Licht als Wellenbewegung, 2. — **Jentzsch**: Interferenz und Beugung, 1; Optisches Praktikum für Fortgeschrittene, 4. — **Henning**: Einführung in die Theorie der Wärme, 2. — **Bennewitz**: Kinetische Theorie der Gase, 1. — **Becker**: Neuere Probleme der Quantenmechanik, 1. — **Pringsheim**: Kathodenstrahlen und Kanalstrahlen, 2; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8. — **Ladenburg**: Besprechung neuerer Arbeiten aus der Atomphysik (mit Grotrian), 2 *g*. — **Meitner**: Fragen der Kernphysik, 1. — **Bothe**: Röntgenphysik, 1. — **Weißenberg**: Chemische Konstitution, Kristallbau und physikalische Eigenschaften im Lichte der geometrischen Strukturtheorie, 1. — **Fock**: Einleitung in die Naturphilosophie, 1. — **Gehrcke**: Einführung in die höhere Mathematik: Elemente der Differential- und Integralrechnung, unter besonderer Berücksichtigung der Anwendungen auf die Naturwissenschaften, 2. — **Scheffer**: Wissenschaftliche Grundlagen und Ausübung der Mikroskopie, nach Vereinbarung, *g*; Angewandte wissenschaftliche Photographie, nach Vereinbarung, *g*. — **Blasius**: Praktische Übungen für Fortgeschrittene, 7. — **Wehnelt**: Physikalisches Praktikum für Anfänger, 7, Mathematische Ergänzungen, 1 *g*, für Pharmazeuten, 3; Praktikum zur Erlangung von Handfertigkeit für das naturwissenschaftliche Arbeiten, 3. — **Westphal**: Physikalische Demonstrationsübungen, 1½. — **v. Ficker**: Die atmosphärischen Störungen, 2; Die Wettervorgänge in den Alpen, nach Vereinbarung, *g*; Meteorologisch-aerologisches Kolloquium (mit Hergesell), 2 *g*; Anleitung zur Ausführung meteorologisch-klimatologischer Untersuchungen (mit Knoch), tägl. *g*. — **Hergesell**: Ausgewählte Kapitel aus der dynamischen Meteorologie II, nach Vereinbarung, *g*. — **Knoch**: Das Klima der Tropenzone, 1 *g*. — **Kähler**: Meteorologische Optik, 1. — **Less**: Allgemeine Klima- und Wetterkunde, 1. —

Technische Hochschule Dresden. **Dember**: Experimentalphysik II, 5; Physikal. Praktikum I, 3 und 6, II (einschl. Laboratoriumstechnik), 9; Praktikum für größere physikalische Arbeiten, 20; Physikalisches Seminar, 14tägig, 1 *g*. — **Toepler**: Elektrizität und Magnetismus, 3, Übungen, 1; Elektrizität der Atmosphäre, 1; Größere physikalische Arbeiten: Theoretische Physik, ganztägig; Kolloquium über Strahlenforschung (mit Saupe und Wiedmann), 4 wöchentlich, 2 *g*. — **Alt**: Meteorologisches Praktikum, 2. — **Goldberg**: Angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik, 1 *g*. — **Klughardt**: Die Berechnung optischer Systeme II, mit Übungen, 2; Die Fernrohre (ihre Bauart und Wirkungsweise), 1; Das Mikroskop (Einführung), 1. — **Luther**: Stereoskopie, mit Übungen, 2; Photographisches Praktikum für Anfänger, 4 und 8, für Fortgeschrittene, 4, 8 und 12; Selbständige Arbeiten, ganz- und halbtägig, 2 und 4. — **Saupe**: Medizinisch-röntgentechnisches Praktikum, 14tägig, 2. — **Wiarda**: Einführung in die Maxwellsche Theorie, 2; Ausgewählte Kapitel der Funktionentheorie, 1. — **Wiedmann**: Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Lichtelektrizität, 1; Röntgentechnische und spektroskopische Übungen, 3; Selbständige Arbeiten, ganztägig. —

Universität Graz. **Benndorf**: Optik (Fortsetzung), 3; Physikalisches Rechnen, 2; Physikalische Übungen für Anfänger I (mit Rumpf), 6, II, 9; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. außer Sonnabend *g*; Besprechung physikalischer Fragen (mit Radakovic), 2 *g*. — **Heß**: Experimentalphysik II, 5; Physikalische Besprechungen, 2 *g*. — **Rumpf**: Ausgewählte Kapitel aus der neueren Elektrizitätslehre, 2. — **Rosenberg**: Übungen in der Anstellung physikalischer Schulversuche, 3 *g*. — **Radakovic**: Elektrizität, 5; Seminar für theoretische Physik, 2 *g*. — **Brell**: Einführung in die geometrische Optik, 2. — **Wegener**: Physik der Atmosphäre II: Optik, Akustik, Elektrizität, 5. —

Universität Innsbruck. **Schweidler**: Experimentalphysik II, 4; Physikalische Meßmethoden (Fortsetzung), 1; Physikalisches Praktikum für Lehramtskandidaten, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, 10 *g*. — **N. N.**: Theoretische Physik, 5; Seminarübungen, 2 *g*. — **Lerch**: Physik II, für Pharmazeuten, 5; Hauptsätze der Wärmelehre, 1 *g*. — **Hammerl**: Radiotelegraphische Messungen, 2 *g*. — **Defant**: Synoptische Meteorologie: Wetter und Wettervorhersage, 3; Erdmagnetismus, 2; Arbeiten für Vorgeschrittene, 6 *g*. — **Schedler**: Theorie und Praxis der meteorologischen Apparate, 1. —

Technische Hochschule Karlsruhe. **Gaede** Physik I B, 2, II B, 2, Physikalisches Laboratorium, 6; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Peppler**: Allgemeine Meteorologie, 2; Das Klima der Tropenzone, 1. — **Riede**: Geometrische Optik: Optische Instrumente, 2. —

Universität Kiel. **Geiger**: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 8 und 4, für Doktoranden (mit Kossel), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Kossel und Zahn), 1½ *g*. — **Zahn**: Ergänzungen zur Experimentalphysik: Vorführung und Besprechung ausgewählter Versuche, 2; Kritisches und ökonomisches Zahlenrechnen bei physikalischen und chemischen Messungen, 5—6 *g*. — **Kossel**: Thermodynamik, 4, Übungen, 1; Ausgewählte Fragen der theoretischen Physik, für Vorgeschrittene, 1 *g*. — **Martienssen**: Elastizitätstheorie und Hydrodynamik, 3. — **H. Schmidt**: Anleitung zu Demonstrationsversuchen im Schulunterricht, 1. —

Universität Köln. **Rinkel**: Experimentalphysik II: Akustik, Optik, 4; Kleines physikalisches Praktikum, 7; Großes physikalisches Praktikum, tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Seminar, 1. — **Försterling**: Theoretische Physik: Optik, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Seminar für theoretische Physik, 2 *g*. — **Falkenhagen**: Übungen zur Optik, 2; Elektromagnetische Wellen einschließlich Optik kolloidaler Lösungen, 1; Die wissenschaftlichen Grundlagen des Rundfunks, 1. — **Wever**: Einführung in die Physik der Metalle, 2. —

Universität Königsberg i. Pr. **Kaufmann**: Experimentalphysik I: Mechanik und Wärme, 5; Seminaristische Übungen, 2 *g*; Physikalisches Praktikum (mit Gans), 6; Physikalisches Kolloquium (mit Gans), 2 *g*. — **Gans**: Theorie der Wärme, 4; Übungen zur theoretischen Physik, 1 *g*; Selbständige Arbeiten in experimenteller und theoretischer Physik für Vorgerückte, *g*. — **Kretschmann**: Theorie der Elastizität und Hydrodynamik, 3; Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4. — **Hoffmann**: Experimentalphysik I, 2; Physikalische Übungen, 1. —

Universität Leipzig. **Wiener**: Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Akustik, 4; Höhere Physik, experimentelle und mathematische Ergänzungen zur allgemeinen Experimentalphysik, 2; Physikalisches Praktikum (mit Möbius, Schiller und Kämpf), 9, für Fortgeschrittene, 9, für Mediziner 3; Selbständige Arbeiten (mit Marx, Möbius, Schiller und Kämpf), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Des Coudres), 1 1/2 *g*. — **Des Coudres**: Maxwellsche Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4; Selbständige physikalische Arbeiten, tägl. — **Marx**: Neuere Entwicklung der Radioaktivität und des Atomzerfalls, 1; Radiologisches Praktikum, 2. — **Möbius**: Atombau und Spektrallinien, 2. — **Schiller**: Elastizitäts- und Festigkeitslehre, 1—2. — **Kämpf**: Repetitorium der Physik, 2. — **Karolus**: Ausgewählte Kapitel der Elektrotechnik, 1; Elektrotechnisches Praktikum, 3. — **Weickmann**: Allgemeine Meteorologie II: Klima von Europa mit spezieller Behandlung von Deutschland, 2 *g*; Die modernen geophysikalischen Meßmethoden zur Lagerstättenuntersuchung: Praktische Geophysik, 2; Arbeiten im Geophysikalischen Institut, tägl. *g*; Geophysikalisches Praktikum, 3; Geophysikalisches Kolloquium, 14tägig, 2 *g*. —

Universität Marburg. **Schaefer**: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Senftleben), 6, für Mediziner, 3; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Schulze und Senftleben), tägl. — **Schulze**: Theorie der Optik, 5; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2 *g*. — **Berek**: Die physikalischen Grundlagen der Photographie, 1; Geometrische Optik, 1. — **Senftleben**: Einführung in die theoretische Physik I: Mechanik, Thermodynamik, 2. —

Universität München. **W. Wien**: Experimentalphysik I: Mechanik, Schall, Wärme, 5; Physikalische Übungen, 4 oder 8; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl., Übungen für Fortgeschrittene, tägl. — **Sommerfeld**: Partielle Differentialgleichungen der Physik, 4, Übungen, 2 *g*; Seminar (mit Herzfeld und Wentzel), 2 *g*; Über einige Grundfragen der Physik, 1; Theorie des Magnetismus, 1. — **Graetz**: Einleitung in die theoretische Physik II, 3. — **Schmauss**: Meteorologie II: Wettervorhersage, 2; Über Klimaschwankungen, 2; Meteorologisches Seminar, 1 *g*. — **Donle**: Einführung in die theoretische Elektrizitätslehre, 2 *g*. — **Rüchardt**: Elektromagnetische Schwingungen mit Experimenten, 1 1/2. — **Wentzel**: Theorie der Bandenspektren, 1; Zerstreuung von Licht und Röntgenstrahlen, 1. — **Kirchner**: Röntgenstrahlen II: Streuung und Interferenz, Spektroskopie, 1. —

Technische Hochschule München. **Zenneck**: Experimentalphysik II: Elektromagnetisches Feld, elektromagnetische Schwingungen, Ionen und Elektronen, Elektrooptik, 4; Physikalisches Praktikum, 4 oder 8; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, nach Vereinbarung; Wissenschaftliche physikalische Arbeiten, ganztägig. — **Fischer**: Grundzüge der Physik II: Optik, Elektrizität und Magnetismus, 3; Schwingungs- und Wellenlehre, aus dem Gesamtgebiete der Physik, 3; Feinmessungen und Feinmeßwerkzeuge der Technik, 1; Praktisch-physikalische Übungen: Aufbau und Handhabung von Apparaten, 4; Einführung in die wissenschaftlichen Methoden der Physik: Anleitung zu selbständigen Arbeiten, 8. — **Kühl**: Sehen und Messen mit Fernrohren: Theorie physiologisch-optischer Beobachtungsfehler, 2. — **v. Angerer**: Grundlagen und Ergebnisse der Spektralanalyse, 1. — **Knoblauch**: Technische Meßmethoden, 2, Praktikum, 2; Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiete der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Emden**: Grundzüge der Relativitätstheorie, 3. — **Dieckmann**: Hochfrequenzmeßtechnik, 2, Praktikum, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus dem Gebiet der angewandten Physik, 8. — **Nusselt**: Mechanische Wärmetheorie, 3, Übungen, 2. —

Universität Münster. **G. Schmidt**: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Szivessy), 3 und 6, für Mediziner 3, für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar (mit Szivessy), 14tägig, 2 *g*. — **Kratzer**: Thermodynamik, 4, Übungen, 2; Relativitätstheorie, 3, Seminar, 14tägig, 2 *g*. — **Szivessy**: Ergebnisse und Probleme der neueren Physik, 1. — **Siemens**: Einführung in die Elektrotechnik, 2. —

Technische Hochschule Prag. **Tuma**: Physik: Reine Mechanik, 5; Technische Physik, 3; Physikalisches Praktikum, 3 und 6. — **Lichtenecker**: Ausgewählte Kapitel der Physik: Elektrizitätsleitung in Gasen, 2. — **Koerner**: Thermodynamik, 2. —

Universität Rostock. **Füchtbauer**: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 4; Physikalische Übungen, 8; Kolloquium (mit Schottky), 14tägig, 1 1/2 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Schottky**: Thermodynamik chemischer, elektrischer und Oberflächenvorgänge, 4, Übungen, 1; Physikalische Thermodynamik, 14tägig, 1 1/2. — **Falckenberg**: Meteorologisches Praktikum für Anfänger, 4; Praktikum für Fortgeschrittene, tägl.; Drachenaufstiege und Windmessungen in großen Höhen, 2. —

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Marburg Dr. G. Wittig für Chemie.

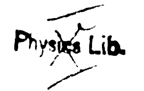
Ernannt: Der Privatdozent an der Technischen Hochschule M nchen Dr. Fritz Kögl in gleicher Eigenschaft an der Universität Göttingen mit einem Lehrauftrag für organische Chemie, der Privatdozent für angewandte Photographie an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Emmanuel Goldberg zum ord. Honorarprofessor ebenda, Dr. E. W. Washburn zum Leiter der chemischen Abteilung des U. S. Bureau of Standards in Washington, Dr. T. Iredale zum Dozenten für Chemie am Armstrong College in New Castle, Professor Dr. Wolf Johannes Müller vom anorganischen Laboratorium der J. G. Farbenindustrie Werk Leverkusen zum a. o. Professor für anorganische Technologie an der Technischen Hochschule Wien.

Beurlaubt: Der a. o. Professor der Physik an der Universität München Dr. Karl Herzfeld zwecks Übernahme der Speyer Professur an der Johns Hopkins University in Baltimore.

Ehrung: Dem früheren Präsidenten der Physikalischen Reichsanstalt in Berlin Wirkl. Geh. Oberregierungsrat Dr. Emil Warburg wurde der Adlerschild des deutschen Reichspräsidenten verliehen; Fräulein Professor Dr. Lise Meitner, Mitglied des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie in Berlin-Dahlem, ist zum korrespondierenden Mitglied der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften gewählt worden; zum korrespondierenden Mitglied der Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen der Abteilungsvorsteher beim preuß. geodät. Institut Potsdam Professor Dr. Gustav Angenheister.

Gestorben: Der a. o. Professor der Chemie an der Universität Heidelberg Dr. Ernst Mohr, der ord. Professor für darstellende Geometrie an der Technischen Hochschule München Geh. Regierungsrat Dr. Karl Doehlemann.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 9. Ausgegeben am 1. Mai 1926. 27. Jahrgang.

No. 709. Printed in Germany.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Besprechungen:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.



// PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT
vereinigt mit dem
JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 9. | 1. Mai 1926. Redaktionsschluß für No. 11 am 10. Mai 1926. | 27. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der spezifischen Wärme von Lösungen[1]).

Von F. Zwicky.

(Mit Tafel III.)

§ 1. Einleitung.

Mit dem Problem der spezifischen Wärme (sp. W.) hat sich die Theorie bis jetzt nur im Falle von Gasen und festen Körpern mit Erfolg beschäftigt. Dagegen ist eine auf Molekularvorstellungen gegründete Erklärung derselben bei Flüssigkeiten wohl kaum versucht worden. Dies ist auch nicht etwa die Absicht der vorliegenden Arbeit. Diese beschränkt sich vielmehr darauf, die Änderungen, welche die sp. W. einer Flüssigkeit beim Lösen irgendeiner Substanz in derselben erfährt, theoretisch zu erfassen. Es zeigt sich, daß diese Aufgabe bedeutend einfacher ist, als die Berechnung der Wärmekapazität des reinen Lösungsmittels selbst aus molekularen Daten. Weiter beschäftigen wir uns hier nur mit wäßrigen Lösungen mäßiger Konzentration. (Es wird sich zeigen, daß die Überlegungen für Lösungen bis einige Mol im Liter gültig sind.) Doch ist die angewendete Schlußweise ohne weiteres auf beliebige Lösungen übertragbar.

Bekanntlich ist die Frage nach der sp. W. eines Stücks Materie eng verknüpft mit der Zahl der in demselben enthaltenen Moleküle oder Atome (d. h. deren Freiheitsgraden). Es ist daher vorteilhaft, alle Größen auf ein Mol Substanz zu beziehen. In unserem Falle werden wir uns also immer mit einem Mol Lösung beschäftigen. Haben wir n-Mole Substanz gelöst in n_0-Molen Wasser, so sei danach

$$n + n_0 = 1. \qquad (1)$$

Ist C die sp. W. dieses Mols (z. B. bei konstantem Druck), ebenso C_0 diejenige eines Mols reinen Wassers, so stellen wir uns als Aufgabe die Bestimmung von C, falls C_0 als bekannt vorausgesetzt wird. Es seien zuerst kurz die verschiedenen Punkte erläutert, die zur Lösung dieses Problems in Betracht gezogen werden müssen.

a) Ein Mol der genannten Lösung wird im allgemeinen nicht die gleiche Anzahl von Freiheitsgraden aufweisen, wie ein Mol Wasser, was Anlaß gibt zu einer Änderung der sp. W. im Vergleich zum letzteren. Es wird also, entsprechend den Prinzipien der statistischen Mechanik,

$$C = n_0 C_0 + n N \lambda \frac{k}{2} + \cdots \qquad (2)$$

$$\begin{aligned} N &= 6{,}06 \cdot 10^{23} \\ k &= 1{,}37 \cdot 10^{-16}\ \text{erg} \end{aligned} \quad Nk = R \ \text{(Gaskonstante).}$$

λ bedeutet die Zahl der Freiheitsgrade, die einem Molekül der zu lösenden Substanz in der Lösung zukommt. λ ist in bestimmter Weise von der Konstitution der Partikeln abhängig. Seine Berechnung bietet in unserem Falle keine wesentlichen Schwierigkeiten. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß man, mit Berücksichtigung dieses ersten Effekts allein, im Falle von nichtionogenen Lösungen vollkommen zum Ziel gelangt[1]). Bei ionogenen Lösungen kommen aber

1) Eine vorläufige Mitteilung ist erschienen in Physik. Zeitschr. **26**, 664, 1925.

1) In diesem Zusammenhang werden wir im folgenden den Ausdruck „ideale Lösung" benutzen. Darunter verstehen wir eine solche, bei der erstens die gelösten Teilchen untereinander keine Wirkungen ausüben, die zur sp. W. beitragen; zweitens sollen dieselben auch die sp. W. des Lösungsmittels selbst nicht beeinflussen.



noch Glieder hinzu, die in ganz anderen Effekten ihren Ursprung haben. Sie sind in (2) durch die Punkte angedeutet. Daß bei den Elektrolyten die Verhältnisse viel komplizierter liegen, ist in der Tat sofort daraus ersichtlich, daß das Experiment für solche im allgemeinen

$$C < n_0 C_0$$

liefert. Wir sind also vor die merkwürdige Tatsache gestellt, daß der positive Beitrag $\frac{n}{2} N k \lambda$ nicht nur kompensiert wird, sondern daß sich für ein Mol Lösung sogar eine kleinere sp. W. ergibt, als diejenige des in ihr enthaltenen Wassers.

b) Da nichtionogene Lösungen, wie erwähnt, ideale Eigenschaften zeigen, werden wir das außerordentliche Verhalten der ionogenen Lösungen wohl dem Auftreten von elektrischen Ladungen in denselben zuzuschreiben haben. In der Tat ist sofort ersichtlich, daß durch die elektrischen Kräfte, die ein Ion auf das Wasser ausübt, der thermodynamische Zustand des letzteren in der Umgebung des Ions beträchtlich geändert sein wird. Wir haben also die sp. W. von Wasser zu studieren für den Fall, daß dieses unter dem Einfluß starker inhomogener elektrischer Felder steht. Dieser Einfluß macht sich in verschiedener Weise geltend. Einmal weist die Umgebung des Ions elektrische Polarisation auf. Mit Erhöhung der Temperatur wird dieselbe allmählich vernichtet. Wie weiter unten streng bewiesen wird, ergibt sich daraus eine schwache Erniedrigung der sp. W. Dieser Ausfall genügt aber bei weitem nicht, um die extrem kleinen experimentellen Werte zu erklären. Nun müssen wir aber weiter in Betracht ziehen, daß die Inhomogenität des Feldes das Auftreten außerordentlich großer Drucke (bis 50000 Atm.) in der Nachbarschaft des Ions zur Folge hat. Da die sp. W. des Wassers durch Anwendung hoher Kompression vermindert wird, kommen wir auf die Vermutung, hier den gewünschten Effekt zur Erklärung der kleinen Wärmekapazität von Elektrolyten gefunden zu haben. Diese Vermutung wird tatsächlich durch die exakte rechnerische Ausführung aufs beste bestätigt.

c) Die unter b) besprochenen zwei Effekte erschöpfen aber noch nicht vollständig die von den Ladungen der Ionen ausgehenden Wirkungen. Aus den Vorstellungen, die sich in letzter Zeit zur Erklärung der sogenannten Aktivitätskoeffizienten gebildet haben, wissen wir, daß um jedes Ion herum eine Raumladung entgegengesetzten Vorzeichens vorhanden ist (Ionenatmosphäre). Die dieser Verteilung der Ladungen innewohnende Energie kann mit Hilfe des Boltzmannschen Prinzips berechnet werden. Sie ist der Quadratwurzel aus der Konzentration proportional[1]). Ganz entsprechend der Vernichtung der elektrischen Polarisation des Wassers, muß bei Erhöhung der Temperatur auch die Ionenatmosphäre verschwinden und damit die ihr entsprechende negative elektrische Energie. Der positive Beitrag zur sp. W., der daraus resultiert, wird in § 4 berechnet. Es zeigt sich, daß er gegenüber den anderen Effekten seiner Kleinheit wegen nicht in Betracht gezogen zu werden braucht. Für sehr kleine Konzentrationen geht er übrigens proportional $n^{3/2}$ und verschwindet deshalb viel rascher als die vorher genannten, im wesentlichen linear von n abhängigen Bestandteile[2]).

d) Als weitere Einwirkung auf die sp. W. ist das eventuelle Auftreten von Hydratation in Betracht zu ziehen. Aus dem Vergleich der in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen mit der Erfahrung kann darauf geschlossen werden, wieviel Energie bei Erhöhung der Temperatur einer Lösung darauf verwendet werden muß, um chemische Komplexe, d. h. Hydrate, bestehend aus Verbindungen von Wassermolekülen und Ionen, zu schmelzen. Dieser Betrag kann in bestimmten abnormalen Fällen sogar so groß werden, daß er die starke Erniedrigung der sp. W. durch die Effekte b) vollständig kompensiert. Einige Angaben darüber folgen in § 7.

§ 2. Die spezifische Wärme von nichtionogenen Lösungen.

Wir wollen hier für einige in Wasser lösliche Substanzen die sp. W. C pro Mol berechnen, die ihnen in der Lösung zukommt. Dabei machen wir die Voraussetzung, daß die sp. W. des Wassers in der Lösung gleich ist derjenigen des reinen Wassers. Wir werden sehen, daß wir auf diese Weise Werte von C erhalten, die nahe übereinstimmen mit der, auch pro Mol gerechneten, sp. W. der Substanz im festen Zustand.

Beispiel: Eine 5,2 proz. Lösung von Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ (Molgew. 180) hat pro Gramm gerechnet die sp. W. $c = 0{,}964$ cal. In 1 g Lösung haben wir $0{,}052 : 180 = 29 \cdot 10^{-5}$ Mole

1) S. R. Milner, Phil. Mag. **23**, 551, 1912 u. **25**, 743, 1913; P. Debye u. E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923.

2) Um uns kurz ausdrücken zu können, wollen wir alle Effekte, die schon ein einzelnes Ion in Lösung ausüben würde, als solche „erster Art" bezeichnen. Wirkungen aber, die von dem gleichzeitigen Vorhandensein mehrerer Ionen abhängen, seien durch den Ausdruck „von zweiter Art" charakterisiert. Die unter a) besprochene Änderung der Zahl der Freiheitsgrade liefert einen Effekt erster Art, der Aufbau der Ionenatmosphäre hingegen einen reinen Effekt „zweiter Art".

Zucker und 0,948 gr Wasser. Den $29 \cdot 10^{-5}$ Molen Zucker kommt der Anteil

$$0{,}964 - 0{,}948 = 0{,}016 \text{ cal}$$

an der sp. W. der Lösung zu. Einem ganzen Mol Zucker haben wir also im gelösten Zustande eine sp. W. $C_L = 55{,}2$ cal/Mol zuzuschreiben. Die experimentell für den festen Zustand bestimmte Größe ist $C_F = 51{,}7$ cal/Mol. Wir geben in Tabelle I einige Zahlen, die aus den wenigen vorhandenen Messungen (Landolt-Börnstein) auf gleiche Weise berechnet sind.

Tabelle I.

$t \sim 20^0$	Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$	Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	Harnstoff CN_2H_4O	Glyzerin $C_3H_8O_3$	Weinsäure[1]) $C_4H_6O_6$
C_L	55,2	104,5	24,8	56,0	67
C_F	51,7	98,5	19,3	53,0[2])	62
Diff.	+ 3,5	+ 6,0	+ 5,5	+ 3,0	+ 5

Die angegebene Überschlagrechnung zeigt uns, daß nichtionogene Lösungen sich nahezu ideal verhalten. Es ist

$$C = n_0 C_0 + \Delta,$$

wobei Δ in jedem Falle positiv ist, im Gegensatz zu Elektrolyten. Ja es gilt sogar ungefähr die Beziehung

$$\Delta = n C_L \sim n C_F.$$

Die kleinen Differenzen zwischen C_L und C_F rühren natürlich davon her, daß die Verhältnisse an der Oberfläche der Moleküle in der Lösung gegenüber dem festen Zustand geändert sind. Könnte man die Differenz von ca. 6 cal/Mol als reell ansehen, so wäre dieselbe etwa so zu interpretieren, daß das Molekül in der Lösung drei Rotationsfreiheitsgrade gewonnen hat, die in Verbindung mit der dazu gehörigen potentiellen Energie gerade 6 cal/Mol liefern. Die gleiche Differenz würde auch mit Bezug auf den Unterschied der sp. W. von festem und flüssigem Zustand eine Rolle spielen. Nach dieser Auffassung wäre dann der innere Bau des Moleküls in Lösung nicht wesentlich verschieden von demjenigen im festen Körper, insoweit die Festigkeit der Bindungen (auftretende Schwingungsfreiheitsgrade) sich in der sp. W. wirklich kundtut.

Aus den obigen Überlegungen ziehen wir folgenden Schluß. Wenn man die Ionen durch ungeladene Teilchen von derselben Form ersetzen könnte, würde man die sp. W. der Lösung, unter Berücksichtigung der Änderung der Zahl der Freiheitsgrade allein, berechnen können, wie sie durch Gl. (2) ohne weitere Zusatzglieder gegeben ist. Im Falle z. B. n Mole KCl in n_0 Molen Wasser (im Verhältnis gegeben durch Gl. (1) gelöst sind, hätten wir

$$C = n_0 C_0 + 12 n R/2.$$

Dabei haben wir für jeden Freiheitsgrad mit dem vollen Betrag $RT/2$ an potentieller Energie gerechnet, was wahrscheinlich für Teilchen in Lösung infolge der starken dieselben umgebenden Felder gerechtfertigt ist. Übrigens werden wir sehen, daß dieser eventuell diskutable Betrag von 6 cal pro Mol gegenüber dem im folgenden zu besprechenden Druckeffekte von geringer Bedeutung ist.

1) Ist angeführt als ein Beispiel dafür, daß auch sehr schwache Elektrolyte sich mit Bezug auf die sp. W. angenähert ideal verhalten.

2) flüssig.

§ 3. Allgemeine Herleitung des Ausdrucks für die spezifische Wärme bei Elektrolyten.

Um die sp. W. für eine beliebige Lösung zu berechnen, bedienen wir uns des folgenden Gedankenexperiments. Dieses hat den Zweck, die freie Energie (F) der Lösung, ausgehend von derjenigen (F_0) einer „idealen" nichtionogenen Lösung (siehe § 2) zu bestimmen. Gelingt das, so folgt nachher die sp. W. durch Differentiation. Es ist dann nämlich die Energie der Lösung

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v \tag{3}$$

und

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = - T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_v. \tag{4}$$

Die Bestimmung von F, ausgehend von F_0, kann etwa in folgenden Schritten geschehen. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Temperatur konstant bleibt, so daß alle zugeführten Arbeitsbeträge direkt die Änderung der freien Energie angeben. Denn es ist

$$F = U - TS \qquad (S = \text{Entropie})$$
$$dF = dU - TdS - SdT$$

oder für $T = \text{const.}$

$$dF = dU - dQ = dA. \tag{5}$$

Der erste Schritt ist der, daß wir uns die Ionenatmosphäre vernichtet denken, indem wir zu einer vollkommen regellosen Verteilung der Ionen übergehen. Dazu ist ein Arbeitsbetrag A_1 nötig, den wir gleich der negativ genommenen Energie der Ionenatmosphäre zu setzen haben. (Es wird der von P. Debye[1]) angegebene Ausdruck U_ε benutzt.) Dabei soll an der Lösung sonst nichts geändert worden sein, was zu einer

1) P. Debye u. E. Hückel, l. c. Gl. (16) u. Gl. (23).

Änderung der freien Energie Anlaß geben könnte. Mit diesem ersten Schritt ist dann der von der gegenseitigen Einwirkung der Ionen herrührende Betrag erledigt, und wir haben uns nur noch mit den von den Ionen auf das Wasser ausgeübten Wirkungen zu beschäftigen. Unter diesen betrachten wir zuerst die elektrische Polarisation des Wassers um das Ion herum. Mit dem zweiten Schritt denken wir uns die Polarisation vernichtet. Der von derselben erzeugte Überdruck ist dabei aufrecht zu erhalten, ebenso eventuell Hydratation des Ions. Zu dem genannten Prozeß sei der Arbeitsbetrag A_2 aufzuwenden. Drittens wird der Überdruck im Wasser aufgehoben. Dabei findet eine Expansion statt, wozu wir eine weitere Arbeit A_3, die gleich ist der negativen isothermen Kompressionsarbeit, zu leisten haben. Endlich werde auch noch etwaige vorhandene Hydratation zerstört, wozu A_4 aufzuwenden sei. Nach Ausführung dieser vier Prozesse sind wir dann bei einer Lösung (F_0) angelangt, welche sich gleich der in § 2 beschriebenen „ideal" verhält und deren sp. W. nach der dort gegebenen Regel direkt berechnet werden kann. Wir haben nach (5) die Gleichung

$$F + \sum_1^4 A_i = F_0$$

oder nach (4)

$$C_v = -T\left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2}\right)_v + T\sum_{i=1}^{4}\left(\frac{\partial^2 A_i}{\partial T^2}\right)_v.$$

Dabei ist das erste Glied gleich der sp. W. der neutralen Lösung (Ionen entladen), also nach § 2 gleich

$$-T\left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2}\right)_v = n_0 C_0 + n\lambda R,$$

wobei λ angibt, wie viele Freiheitsgrade einem Molekül im gelösten Zustande zuzuschreiben sind.

Es erweist sich weiter als vorteilhaft, den von der Kompression herrührenden Anteil zur sp. W. direkt zu berechnen. Es ist nämlich $T\frac{\partial^2 A_3}{\partial T^2}$ nichts anderes als die für die gesamte Lösung genommene Differenz der sp. W. des Wassers unter dem erhöhten Druck (C_0' cal/Mol), gegenüber derjenigen bei Atmosphärendruck (C_0 cal/Mol). Da diese Differenz rechnerisch aus den vorhandenen experimentellen Daten über Druck- und Temperaturabhängigkeit des spez. Volumens zu entnehmen ist, können wir schreiben

$$T\left(\frac{\partial^2 A_3}{\partial T^2}\right)_v = \int_V (C_0' - C_0)\frac{\varrho}{M}\,dV$$

ϱ = Dichte des Wassers, M = Molekulargewicht. Die Integration ist dabei über das in der Lösung enthaltene Wasser zu erstrecken. Als allgemeinen Ausdruck finden wir somit pro Mol Lösung

$$\left.\begin{aligned} C = n_0 C_0 + n\lambda R + \int_V [C_0' - C_0]\frac{\varrho}{M}\,dV + \\ + T\left[\frac{\partial^2 A_1}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 A_2}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 A_4}{\partial T^2}\right]_v. \end{aligned}\right| \quad (6)$$

In den folgenden Abschnitten wird jedes der auftretenden Glieder einzeln zu behandeln sein. Den von der Hydratation herrührenden Anteil werden wir allerdings nicht theoretisch ableiten können. Er ergeben sich aber für ihn aus dem Vergleich der Theorie mit der Erfahrung exakte Aussagen.

§ 4. Die Wirkung der elektrischen Polarisation und der Ionenatmosphäre.

a) Elektrische Polarisation. Wäre etwa die Annahme zulässig, daß bis in die unmittelbare Nähe des Ions mit der gewöhnlichen Dielektrizitätskonstanten D gerechnet werden darf, so hätte man sich folgendermaßen zu überlegen. Zur Entladung einer Kugel (Ion) von der Ladung $\nu\varepsilon$ und dem Radius a ist die Arbeit

$$-\frac{\nu^2\varepsilon^2}{2aD} \quad (7)$$

zu leisten. Dieser Betrag wäre gleich unserer Größe A_2 zu setzen. Nun wissen wir aber, daß bei den riesigen Feldstärken um ein Ion herum Sättigungseffekte zu erwarten sind und deshalb nicht einfach mit konstantem D gerechnet werden darf. Der richtige Weg wäre nun, die Polarisation in Funktion der Feldstärke (d. h. des Abstands vom Ion) statistisch im Sinne der Langevinschen Theorie zu berechnen, da wir bekanntlich die Wassermoleküle als Träger von festen elektrischen Dipolen[1]) zu betrachten haben. So schön sich aber diese Theorie für Dämpfe, sowie gewisse nicht zu stark assoziierende Flüssigkeiten durchführen läßt, zu so verfehlten Resultaten führt sie bei zu starker Assoziation. Dies ist auch der Fall bei Wasser[2]). Der Ausdruck Molekularrefraktion mal T, d. h. $\frac{D-1}{D+2}\frac{M}{\varrho}T$, zeigt nicht die geforderte lineare, sondern eine kompliziertere Abhängigkeit von der Temperatur.

Daß Assoziation im Wasser eine außerordentlich große Rolle spielen muß, ersehen wir sofort aus folgender Überlegung. Aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten des Wasserdampfes folgt für H_2O-Molekül ein Dipolmoment[3])

$$\mu = 1{,}87 \cdot 10^{-18}\,\text{es}.$$

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. 13, 97, 1912.
2) Für Wasser liegen ganz neue Messungen vor von L. Kockel, Ann. d. Phys. 77, 417, 1925.
3) M. Jona, Physik. Zeitschr. 20, 19, 1919.

Wir können, einer Überlegung von Weiß[1]) folgend, zeigen, daß flüssiges Wasser in einem Zustand elektrischer Sättigung sein müßte, falls es aus Einzelmolekülen bestünde, die das Jonasche Dipolmoment tragen. Wirkt nämlich im Innern einer Substanz das Feld

$$\mathfrak{E} + a\mathfrak{P}$$

auf einen elektrischen bzw. magnetischen Dipol (wobei $\mathfrak{E}$ die gewöhnliche Feldstärke, $\mathfrak{P} = x\mathfrak{E}$ die Polarisation und a die Konstante des sogenannten „molekularen" Feldes bedeutet), so zeigt Weiß, daß eine kritische Temperatur Θ (Curiepunkt) in folgendem Sinne existiert. Unterhalb Θ ist auch im Falle $\mathfrak{E} = 0$ eine spontane elektrische bzw. magnetische Polarisation vorhanden. Die Substanz zeigt Sättigungserscheinungen. Im magnetischen Falle ist die Bedeutung der Konstanten a des molekularen Feldes noch umstritten. Im elektrischen Falle ist sie nach Lorentz für isotrope Medien

$$a = \frac{4\pi}{3}.$$

Für die kritische Temperatur leitet Weiß folgende Beziehung ab

$$\Theta = \frac{N_0 a \mu^2}{3k},$$

wobei N_0 die Zahl der Dipole im cm^3 bedeutet. Setzen wir also bei Wasser $N_0 = 0{,}337 \cdot 10^{23}$ und $\mu = 1{,}87 \cdot 10^{-18}$ es., so wird

$$\Theta \sim 1200^0 \text{ abs.}$$

Wasser bei Zimmertemperatur müßte elektrisch vollkommen gesättigt sein[2]). Davon ist nun aber keine Spur vorhanden, woraus wir schließen, daß das Zustandekommen der Sättigung verhindert wird durch Bildung von polymerisierten Komplexen, die keine oder nur sehr kleine Dipole tragen. Damit Θ unter den Gefrierpunkt fällt (d. h. $\Theta < 273^0$ abs.), ist es nötig, daß

$$\bar{\mu} < 9 \cdot 10^{-19} \text{ es.,} \tag{8}$$

wobei $\bar{\mu}$ den Mittelwert der Dipolkonstanten, genommen über alle einzelnen H_2O-Moleküle und Komplexe bedeutet. Dieser Mittelwert ist es, welcher bei unseren Betrachtungen die Hauptrolle spielt. In der Tat wird sich ergeben, daß mit der Wahl

$$\bar{\mu} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ es.}$$

die experimentellen Ergebnisse sich sehr schön darstellen lassen. Dabei bleiben wir also mit der Ungleichung (8) in bester Übereinstimmung.

Im übrigen rechnen wir im folgenden (in Ermangelung einer besseren Theorie) mit der einfachen Annahme, daß das Wasser in der Nähe des Ions infolge der großen auftretenden Feldstärken elektrisch gesättigt ist. Von einem bestimmten kritischen Radius r_k an benutzen wir die gewöhnliche Dielektrizitätskonstante. Die Polarisation zeigt dann als Funktion der Entfernung r vom Zentrum des Ions das in Fig. 1 angedeutete Verhalten.

$|\mathfrak{P}_s| = N_0\bar{\mu}$ ist die Polarisation im Sättigungsgebiet. Außerhalb r_k ist $|\mathfrak{P}| \sim \frac{1}{r^2}$. Die strichpunktierte Kurve gibt an, wie etwa die Polarisation in Wirklichkeit verlaufen müßte.

Wir schreiben uns nun die absoluten Werte für die dielektrische Verschiebung $|\vartheta|$, die Feldstärke $|\mathfrak{E}| = E$ und die Polarisation $|\mathfrak{P}| = P$ auf, die in der Entfernung r von einem Ion mit der Ladung $\nu\varepsilon$ herrschen.

Für

$$r > r_k, \quad |\vartheta| = \frac{\nu\varepsilon}{r^2}, \quad E = \frac{\nu\varepsilon}{Dr^2}, \quad P = \frac{D-1}{4\pi D}\frac{\nu\varepsilon}{r^2},$$

für

$$r < r_k, \quad |\vartheta| = \frac{\nu\varepsilon}{r^2}, \quad E = \frac{\nu\varepsilon}{r^2} - 4\pi N_0\bar{\mu}, \quad P = N_0\bar{\mu}. \tag{9}$$

Dabei bestimmt sich r_k aus der Gleichung

$$N_0\bar{\mu} = \frac{D-1}{4\pi D}\frac{\nu\varepsilon}{r_k^2}. \tag{10}$$

Zur Berechnung der Arbeit A_2 übergehend, sehen wir, daß für unsere Zwecke offenbar nur derjenige Teil von Bedeutung ist, der von den Volumelementen außerhalb der Kugel r_k geliefert wird, denn der Sättigungszustand im Innern der Kugel wird durch Erhöhung der Temperatur nicht geändert. Es ist also

$$A_2 = -\sum_\nu \frac{\nu^2\varepsilon^2}{2r_k D} N_\nu$$

und der davon herrührende Anteil zur sp. W.

$$\Delta_2 C = T\frac{\partial^2 A_2}{\partial T^2} = -T\frac{\varepsilon^2}{2}\sum_\nu N_\nu \nu^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{1}{r_k D}\right), \tag{11}$$

wobei N_ν die in der Lösung enthaltene Zahl von Ionen der Ladung $\nu\varepsilon$ bedeutet. r_k aus Gleichung (10) in (11) eingesetzt und die Differentiation ausgeführt, erhalten wir, mit Berücksichtigung von $D \gg 1$

$$\Delta_2 C = 4(\pi N_0 \mu)^{1/2}\, T\varepsilon^{3/2}\sum_\nu N_\nu \nu^{3/2}\left[-\frac{4}{2D-1}\left(\frac{dD}{dT}\right)^2 + \frac{d^2D}{dT^2}\right](2D-1)^{-2}. \tag{12}$$

1) P. Weiß, Journ. de Physique 6, 661, 1907. Die Überlegung betrifft dort die Erklärung der ferromagnetischen Erscheinungen. — 2) Wir haben hier die klassische Behandlungsweise des Problems vorausgesetzt. Anwendung der von W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. 6, 319, 1921 angegebenen quantenstatistischen Methode würde qualitativ an obiger Feststellung nichts ändern.

Für die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten benutzen wir folgende Formel[1])

$$D_t = 88{,}2\,[1 - 0{,}00458\,t + 0{,}000117\,t^2]. \quad (13)$$

Also für $t = 20^0$

$$D = 79{,}7, \quad \frac{dD}{dT} = -0{,}402, \quad \frac{d^2D}{dT^2} = 0{,}0013.$$

Bei dieser Temperatur, $T = 293^0$ abs. wird aus (12)

$$\Delta_2 C = 4{,}77 \cdot 10^{-7} \mu^{1/2} \sum_\nu N_\nu \nu^{3/2} \text{ erg/grad.} \quad (14)$$

b) Ionenatmosphäre. Der von ihr herrührende Effekt ist zweiter Art. D. h. er verschwindet pro Ion gerechnet mit verschwindender Konzentration, während die Effekte erster Art konstant bleiben. Da ihm auch quantitativ, bei höheren Konzentrationen, nur der Charakter einer Korrektur zukommt, schreiben wir uns der Einfachheit halber nur die Gleichungen für den speziellen Fall eines ein-einwertigen Salzes auf. Haben wir im cm³ Lösung N/V positive und ebenso viele negative Ionen, so kommt einem derselben infolge der sich um es bildenden entgegengesetzten Ladungsdichte die Zusatzenergie[2])

$$u = -\frac{\varepsilon^2 x}{2D}$$

zu. Dabei ist

$$x = \sqrt{\frac{8\pi N \varepsilon^2}{DkTV}}$$

die reziproke charakteristische Dicke der Ionenatmosphäre. Es folgt somit für die früher definierte Größe A_1

$$A_1 = \frac{N\varepsilon^2 x}{D}$$

und weiter für den durch dieselbe bewirkte Änderung der sp. W.

$$\Delta_1 C = +T\frac{\partial^2 A_1}{\partial T^2} =$$

$$= TN\varepsilon^2 \sqrt{\frac{8\pi N\varepsilon^2}{kV}} \frac{\partial^2}{\partial T^2}[T^{-1/2} D^{-3/2}].$$

Mit den unter a) angegebenen Werten von D und seinen Ableitungen nach der Temperatur, haben wir bei 20^0

$$\Delta_1 C = N\sqrt{\frac{N}{V}} \cdot 1{,}29 \cdot 10^{-33} \text{ cal/grad},$$

oder pro Ion gerechnet

$$\delta_1 C = \frac{\Delta_1 C}{2N} = 0{,}645 \cdot \left(\frac{N}{V}\right)^{1/2} \cdot 10^{-33} \text{ cal.} \quad (15)$$

1) Nach Landolt-Börnstein. Die neuen Messungen von L. Kockel, l. c. ergaben etwas verschiedene Resultate. Doch fallen die geringen Abweichungen von obigen Werten für unsere Betrachtungen nicht stark ins Gewicht.

2) P. Debye u. E. Hückel, Physik. Zeitschr. 24, 185, 1923.

§ 5. Die Druckverteilung in der Umgebung eines Ions und deren Einfluß auf die sp. W. der Lösung.

Die H_2O-Moleküle erfahren im inhomogenen Felde eines Ions eine Anziehung in Richtung auf dasselbe. Unsere erste Aufgabe besteht also darin, die auf einen solchen Dipol ausgeübte Kraft zu berechnen. Es ist leicht ersichtlich, daß nicht nur die Inhomogenität des makroskopischen Feldes in Betracht gezogen werden muß, sondern auch der Beitrag, den die umliegenden Dipole zur Inhomogenität des Feldes am Ort eines Moleküls liefern. Der Fall ist genau analog zu dem von der Lorentzschen Kraft $\left(E + \frac{4\pi}{3}P\right)$ her bekannten. Auf einen an der Erzeugung der Polarisation mitbeteiligten Dipol wirkt in einem isotropen Medium bekanntlich nicht das Feld E, sondern $\left(E + \frac{4\pi}{3}P\right)$. Analog erscheint für einen solchen Dipol auch die Inhomogenität des makroskopischen Feldes, infolge der Wirkung der umliegenden Moleküle, verändert. Eine Betrachtung, ähnlich der von Lorentz gegebenen, führt zu folgendem allgemeinen Ausdruck für die $i$te Komponente der Kraftdichte (Kraft auf die Volumeneinheit der polarisierten Materie)[1])

$$\left.\begin{aligned} k_i = \varrho_e E_i + \frac{\partial E_i}{\partial x_k} P_k + \\ + \frac{4\pi}{5}\left[\frac{\partial P_k}{\partial x_k} P_i + \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_k} P_k + \frac{\partial P_k}{\partial x_i} P_k\right)\right]. \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

ϱ_e = wahre Dichte der Elektrizität. Über doppelt auftretende Indizes ist immer zu summieren. Weiter bedeutet

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{für } i = k, \\ 0 & \text{„ } i \neq k. \end{cases}$$

Benutzen wir die Gleichung

$$4\pi\varrho_e = \operatorname{div}\vartheta = \frac{\partial}{\partial x_k}[E_k + 4\pi P_k],$$

so wird

$$\left.\begin{aligned} k_i = \frac{E_i}{4\pi}\frac{\partial E_k}{\partial x_k} + E_i\frac{\partial P_k}{\partial x_k} + P_k\frac{\partial E_i}{\partial x_k} + \\ + \frac{4\pi}{5}\left[\frac{\partial P_k}{\partial x_k} P_i + \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_k} P_k + \frac{\partial P_k}{\partial x_i} P_k\right)\right]. \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

1) In der Literatur ist dieser Ausdruck, soweit mir bekannt, nirgends angegeben. Ich verdanke es der Freundlichkeit von Herrn Dr. ing. W. Dällenbach, auf denselben aufmerkam gemacht worden zu sein. Herr Dällenbach berichtete über die Ableitung von (16) vor ca. 2 Jahren im Züricher Physikalischen Kolloquium. Er zeigte dabei auch, daß sich die Kraftdichte aus folgendem Tensor ableiten läßt

$$T_{ik} = \frac{1}{4\pi}\left(E_i E_k - \frac{1}{2}E^2\delta_{ik}\right) + E_i P_k +$$

$$+ \frac{4\pi}{5}\left(P_i P_k + \frac{1}{2}P^2\delta_{ik}\right) \qquad k_i = \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k}.$$

Diesen Ausdruck erhält man aus dem Tensor T_{ik} durch die in der Fußnote angegebene Differentiation.

In unserem Spezialfall haben wir die Berechnung der Kraft für die beiden Gebiete $r > r_k$ und $a < r < r_k$ getrennt durchzuführen.

Setzen wir zuerst voraus, daß die Polarisation eine beliebige Funktion $P(r)$ ist. Dann gelten die Beziehungen [mit $\varrho_e = 0$]

$$P = P(r) \qquad E = \frac{\nu\varepsilon}{r^2} - 4\pi P(r),$$

$$P_i = P(r)\frac{x_i}{r} \qquad E_i = \left[\frac{\varepsilon}{r^2} - 4\pi P(r)\right]\frac{x_i}{r},$$

$$\frac{\partial P_i}{\partial x_k} = \frac{\partial P_k}{\partial x_i} = P'(r)\frac{x_i x_k}{r^2} - P(r)\frac{x_i x_k}{r^3} + \frac{P(r)}{r}\delta_{ik},$$

$$\frac{\partial P_k}{\partial x_k} = P'(r) + 2\frac{P(r)}{r},$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial x_k} = -3\nu\varepsilon\frac{x_i x_k}{r^5} + \frac{\nu\varepsilon}{r^3}\delta_{ik} -$$

$$-4\pi\left[P'(r)\frac{x_i x_k}{r^2} - P(r)\frac{x_i x_k}{r^3} + \frac{P(r)}{r}\delta_{ik}\right].$$

Setzen wir diese Ausdrücke in (16) ein, so wird

$$k_i = P(r)\cdot\frac{x_i}{r}\left[-2\frac{\nu\varepsilon}{r^3} + \frac{8\pi}{5}\left(\frac{P(r)}{r} - P'(r)\right)\right]$$

oder

$$|k| = P(r)\left[2\frac{\nu\varepsilon}{r^3} + \frac{8\pi}{5}\left(P'(r) - \frac{P(r)}{r}\right)\right]. \qquad (18)$$

In unserem Spezialfall ist, bei $r > r_k$

$$P(r) = \frac{D-1}{4\pi D}\cdot\frac{\nu\varepsilon}{r^2}$$

zu setzen. Das liefert nach (18)

$$|k| = \frac{(D-1)(3+2D)}{10\pi D^2}\cdot\frac{\nu^2\varepsilon^2}{r^5} \qquad (19)$$

und für $r < r_k$

$$P(r) = N_0\bar{\mu} \qquad P'(r) = 0,$$

$$|k| = N_0\bar{\mu}\left[2\frac{\nu\varepsilon}{r^3} - \frac{8\pi}{5}\frac{N_0\bar{\mu}}{r}\right]. \qquad (20)$$

Daraus berechnet sich durch Integration nach r der Druck. Gebiet $r < r_k$:

$$p = \int_r^\infty k\,dr = \frac{(3+2D)(D-1)}{40\pi D^2}\frac{\nu^2\varepsilon^2}{r^4}, \qquad (21)$$

Gebiet $r < r_k$:

$$p = p_k + \Delta p.$$

p_k bedeutet den Druck an der Übergangsstelle zum Sättigungsgebiet. Also

$$p_k = \frac{(3+2D)(D-1)\nu^2\varepsilon^2}{40\pi D^2 r_k^4}$$

und

$$\left.\begin{aligned}\Delta p = \int_r^{r_k} k\,dr = N_0\bar{\mu}\nu\varepsilon\left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_k^2}\right] - \\ -\frac{8\pi}{5}N_0^2\bar{\mu}^2\lg\frac{r_k}{r}.\end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

Damit haben wir die gewünschten Ausdrücke zur Berechnung des Druckes in der Umgebung eines Ions gewonnen. Kennen wir die Abhängigkeit der sp. W. des Lösungsmittels vom Druck, so sind wir imstande, anzugeben, welche Änderung die sp. W. der Lösung durch die Kompression in der Nähe der Ionen erfährt. Es wird diese Änderung für verdünnte Lösungen und pro Ion gerechnet die folgende sein

$$\delta_3 c = \int_{r=a}^\infty [C' - C_0]\frac{\varrho}{M}\cdot 4\pi r^2 dr. \qquad (23)$$

C' und ϱ sind als Funktionen von r einzusetzen (a = Ionenradius). Die in (23) eingehende Funktion $C'(p)$ entnehmen wir den Messungen am reinen Lösungsmittel. Im folgenden Abschnitt seien deshalb einige in dieser Arbeit zu benutzende wichtige Eigenschaften des reinen Wassers angeführt.

§ 6. Wichtige kalorische Größen des Wassers.

Die Druckabhängigkeit der sp. W. ist nicht direkt experimentell bestimmt worden. Hingegen ist es möglich, dieselbe aus Messungen des spez. Volumens (in Abhängigkeit von Druck und Temperatur) zu bestimmen. Die Thermodyamik liefert nämlich die Beziehung[1])

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \qquad v = \text{Molvolumen}. \qquad (24)$$

Wir benutzen die schönen Messungen Bridgemans, bestimmen zuerst durch Interpolation $\frac{\partial C_p}{\partial p}$ und dann durch graphische Integration $C'(p)$ selbst. Fig. 2 zeigt die so erhaltene Funktion C' in Abhängigkeit des Druckes bei 20° und bei 80°.

Wir flechten bei dieser Gelegenheit einige Bemerkungen ein, betreffend die Polymerisation des Wassers, die uns den Verlauf der Kurve in Fig. 2 etwas besser verständlich machen sollen.

1) Die Zahlen sind Landolt-Börnstein entnommen. Nachträglich stand mir die Originalabhandlung Bridgemans, Proc. Amer. of Sciences 48, 309, 1912/13 zur Verfügung. In dieser ist bereits $c'(p)$ mit Hilfe der obigen thermodynamischen Beziehung berechnet. Die von B. gegebene Kurve weicht nur unwesentlich von der unsrigen ab, was von der Benutzung verschiedener Interpolationswerte herrühren dürfte.



Überlegt man sich nämlich auf Grund des Äquipartitionssatzes, welches etwa die sp. W. des Wassers sein müßte, so kommt man zu folgendem Resultat. Dem H_2O-Molekül (lineares Gebilde nicht in Betracht gezogen) kommen sechs Freiheitsgrade der Bewegung zu. Rechnet man für jeden derselben noch mit voll ausgebildeter potentieller Energie (was bei der gegenseitigen starken Beeinflussung der Moleküle in der Flüssigkeit wohl geschehen muß), so kommt man also auf eine sp. W. von $12 \frac{R}{2}$ oder etwa 12 cal/Mol. Es ist aber noch zu überlegen, welcher Betrag für innere Schwingungen in Rechnung zu setzen ist. Eine obere Grenze dafür kann man den Messungen der sp. W. des H_2O-Dampfes entnehmen. Entsprechend den sechs Freiheitsgraden (jetzt ohne potentielle Energie) sollten wir nämlich für diesen 6 cal/Mol erwarten. Das Experiment liefert bei 100° C den Wert 6,5 cal/Mol. Beim Siedepunkt entfällt demgemäß auf innere Schwingungen höchstens eine halbe Kalorie. In der Flüssigkeit, bei tieferer Temperatur, werden dieselben eine noch geringere Rolle spielen, so daß wir auf diese Weise nicht mehr als 12,5 cal/Mol herausbringen. Nun zeigen aber die Messungen, daß $C_p = 18$ cal/Mol[1]). Es liegt daher der oft geäußerte Schluß nahe, die überschüssigen 6 cal/Mol dem Vorhandensein von polymerisierten Komplexen zuzuschreiben. Bei Erhöhung der Temperatur wird also der dritte Teil der zugeführten Wärme dazu verwendet, um polymerisierte Komplexe zu „schmelzen". Daß die letzteren auch beim Siedepunkt noch in beträchtlicher Anzahl vorhanden sein müssen, geht nach obiger Auffassung daraus hervor, daß bei 100° C die sp. W. bei konstantem Volumen immer noch etwa 16,5 cal/Mol beträgt. Bekanntlich macht man die Polymerisation auch für die anderen Anomalien des Wassers, wie Dichtemaximum bei 4°, komplizierte Temperaturabhängigkeit der Molekularrefraktion sowie der diamagnetischen Suszeptibilität usw. verantwortlich. Zur Erklärung der Dichte als Funktion der Temperatur muß man dann annehmeu, daß dem H_2O-Molekül im Komplex (ähnlich wie im Eis) ein größerer Raum zur Verfügung steht als im nicht assoziierten Zustande. Weitergehend wird man sich vorstellen, daß bei Aufwendung äußeren Druckes die voluminösen Komplexe den weniger Platz beanspruchenden Einzelmolekülen Platz machen. Man sieht also, daß Wasser unter Druck einen niedrigeren Polymerisationsgrad aufweisen wird als unkomprimiertes. Bei Erhöhung der Temperatur muß demnach in diesem Falle weniger „Schmelzwärme" aufgewendet werden. Die sp. W. des Wassers wird also durch Kompression vermindert werden, wie es Fig. 2 zeigt. Eventuelles Wiederansteigen derselben bei hohen Drucken (siehe Kurve für 80°) ist wohl der starken Verminderung der Kompressibilität zuzuschreiben.

1) Die Umrechnung von C_p auf C_v mit Hilfe der Relation $C_p - C_v = 9\alpha^2 VT/x$ (α = Ausdehnungskoeffizient, x = Kompressibilität, V = Molvolumen) liefert bei 20° einen vollkommen zu vernachlässigenden Unterschied. Von der Kleinheit der Differenz $C_p - C_v$ machen wir in der ganzen Arbeit Gebrauch, indem wir uns nicht die Mühe nehmen, zwischen C_p und C_v zu unterscheiden.

Mit Bezug auf das Verhältnis unserer Betrachtungen zur Theorie von Milner, Debye u. a., betr. die von der gegenseitigen Einwirkung der Ionen aufeinander herrührenden Effekte, wird es von Wichtigkeit sein, die Änderung ΔU der innern Energie des Wassers bei Erhöhung des Druckes zu kennen. Wir reproduzieren in Fig. 3 die von Bridgeman loc. cit. angegebene Kurve.

Von Bridgeman wird weiter die Wärmemenge Q berechnet, die das Wasser bei adiabatischer Kompression abgibt. Die Funktion $Q(p)$ wäre wichtig zur Bestimmung der Hydratationswärme auf Grund der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Vorstellungen. Doch soll darauf hier nicht näher eingegangen werden.

§ 7. Vergleich der Theorie mit der Erfahrung.

Als einzige wesentliche Konstante, über die wir einigermaßen willkürlich verfügen können, tritt in der gegebenen Theorie die Größe des H_2O-Dipols auf. Immerhin hat dieselbe nach § 4 die Ungleichung $\mu < 5 \cdot 10^{-19}$ es. E. zu erfüllen. Nachträglich bemerkte ich, daß der Vergleich der berechneten mit der gemessenen sp. W. nicht die geeignetste Methode ist, um einen exakten Wert für μ zu erhalten. Der Grund dafür liegt in dem relativ starken Einfluß, den die Hydratation auf die sp. W. hat. Es ist vorteilhafter, sich eine Eigenschaft der Lösung auszusuchen, die einigermaßen von der Hydratation unabhängig bleibt. Ich habe daher eine vorläufige Bestimmung der Kompressiblität durchgeführt und gefunden, daß $\mu \sim 5 \cdot 10^{-19}$ zu setzen ist[1]). Dieser Wert wird allen folgenden Ausführungen zugrunde gelegt.

a) Ein-einwertige Lösungen. Für die Chloride der Alkalien $LiCl$, $NaCl$, usw., sowie HCl liegen ausgezeichnete Messungen von Richards

1) Über die Theorie der Kompressibilität, des Ausdehnungskoeffizienten und der Volumenkontraktion bei Lösungen soll in einer nächsten Abhandlung berichtet werden.



Tabelle II.

$r \cdot 10^8$	1	2	3	4	$r_k = 4,72$	5	6	10	15	20
p kg/cm²	77000	17000	5350	1920	749	590	285	36,9	7,3	2,3
$\frac{C - C_0}{M}$	—	0,100?	0,113	0,071	0,0439	0,0374	0,0205	0,00272	0,00054	0,00017
$r^2 \frac{C' - C_0}{M} \cdot 10^{16}$	—	0,400?	1,017	1,245	0,976	0,935	0,738	0,272	0,121	0,068

$t = 20^0$ C

und Rowe vor[1]). Es sei daher die Theorie zuerst an Hand dieser einfachen Fälle numerisch durchgeführt. Dabei werden alle Effekte, bezogen auf ein Mol Substanz in Lösung, bestimmt. Addition der erhaltenen Werte und Multiplikation mit n liefert dann diejenige Größe, die zu $n_0 C_0$ beizufügen ist, um die sp. W. unseres Mols Lösung zu erhalten.

Erster Effekt. (Zahl der Freiheitsgrade.) Ein Mol der genannten Salze zerfällt in $2N$ Teilchen von je drei Freiheitsgraden. Rechnen wir mit voll ausgebildeter potentieller Energie, so liefert das

$$\overline{C} = 12 \text{ cal/Mol.}$$

Zweiter Effekt. (Elektrische Polarisation.) C_2 bedeute die Änderung der sp. W. des Wassers in einem Mol Lösung infolge Polarisation desselben im elektrischen Felde der $2N$-Ionen. Es liefert uns die Gleichung (12)

$$C_2 = -9{,}78 \text{ cal/Mol.}$$

Wir werden nachher sehen, daß dieser Wert im allgemeinen etwas zu korrigieren ist, da bei größeren Konzentrationen die Wirkungsgebiete der verschiedenen Ionen sich überlappen. Es wird also zur obigen Konstanten (erzeugt durch einen Effekt erster Art) noch ein von der Konzentration abhängiges Korrekturglied hinzuzufügen sein.

Dritter Effekt. (Verminderung der sp. W. durch Kompression.) Zur graphischen Auswertung des in § 5 auftretenden Integrals (23) schreiben wir uns obige Tabelle II auf.

Die im Integral (23) auftretende Dichte ϱ des Wassers setzen wir gleich 1. Es bedeutet dies einen äußerst geringen Fehler. Die teilweise rechnerische (r groß), teilweise graphische Auswertung des Integrals (r klein), liefert dann den Wert

$$C_3 = -119 \text{ cal/Mol.}$$

Man sieht also, daß dies den weitaus größten Anteil darstellt.

Um einen Begriff von der Größe des Fehlers zu bekommen, der von der Polarisation durch die Kurve in Fig. 1 herrührt, haben wir noch eine zweite Näherung mit Hilfe der Langevinschen Funktion

$$L(x) = \text{Cotg}\, x - \frac{1}{x}$$

durchgerechnet, d. h. wir haben den Zusammenhang zwischen Feldstärke E, Polarisation P und Entfernung r vom Ion durch folgende drei Beziehungen festgelegt.

$$P = N_0 \mu L(x)$$

$$x = \text{const}\left[E + \frac{4\pi}{3} P\right]$$

$$\frac{\varepsilon}{r^2} = E + 4\pi P.$$

Die Konstante bestimmt sich dabei aus der Forderung, daß für große r die Polarisation dem Wert

$$P = \frac{D-1}{4\pi D} \frac{\varepsilon}{r^2}$$

zustreben muß. Das liefert

$$\text{const} = \frac{9(D-1)}{4\pi N_0 \mu (D+2)}.$$

Kurve L in Fig. 1 zeigt die aus den obigen Beziehungen berechnete Polarisation. Durchführung der Rechnung für C_3 ergibt eine Korrektur dieser Größe um weniger als 3 Proz., so daß die angegebenen 119 cal eine sehr gute Annäherung an die wirklichen Verhältnisse bilden dürften.

Wir haben uns noch zu überlegen, welche Beiträge die Effekte zweiter Art ergeben. Als quantitativ der wichtigste erweist sich der folgende. Wir haben bis jetzt so getan, als ob wir mit dem gesamten Ausfall (gegeben durch $C_2 + C_3$) rechnen könnten, der durch ein Ion in einer sich von seiner Oberfläche bis ins Unendliche erstreckenden Wassermasse ausgeübt wird. Dem ist natürlich nicht so. Denn in endlicher Entfernung sind andere Ionen vorhanden, welche die Wirkung des betrachteten stören. Man wird etwa sagen können, daß bei gleichförmiger Verteilung jedes Ion nur in dem ihm zukommenden Raumanteil $V/2nN$ Druckwirkungen auf das Wasser ausübt (V = Volu-

1) T. W. Richards u. A. W. Rowe, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 770, 1921 u. 44, 684, 1922.

Tabelle III.

$r \cdot 10^8$	1	2	3	4	$r_k = 4{,}72$	5	5,65
p kg/cm²	76500	16530	4884	1554	383	124	0
$\frac{C' - C_0}{M}$	—	0,100?	0,112	0,0692	0,0250	0,00917	0
$r^2 \frac{C' - C_0}{M} \cdot 10^{16}$	—	0 400?	1,008	1,11	0,2546	0,229	0

men des Mols Lösung). Man hat deshalb zu obigen konstanten Anteilen jeweils einen Betrag $\triangle$ zu addieren, der ungefähr proportional der Konzentration in der Potenz ein Drittel läuft, wie leicht einzusehen ist. (Siehe die eingehendere Diskussion darüber im nächsten Paragraphen.) Zur Illustration des Druckes in Funktion der Entfernung vom betrachteten Ion unter den neuen Verhältnissen diene etwa Tabelle III. Sie bezieht sich auf eine Konzentration $n = 0{,}02$. Gemäß der gemachten Annahme ist die Wirkung des Ions in diesem Fall beschränkt auf das Innere einer dasselbe umgebenden Kugel vom Radius $r = 5{,}65$ Å.

Die graphische Integration ergibt in diesem Falle $\triangle = 89$ cal/Mol. Auf analoge Weise sind die Zahlen der Tabelle IV bestimmt worden.

Tabelle IV.

n	0,0025	0,005	0,01	0,02	0,04
Δ cal	59	69	79	89	99
Γ	85	75	65	55	45

Dabei bedeutet $\Gamma = (C_0 - \bar{C}) + C_2 + C_3 + \triangle$. Bilden wir dann mit Hilfe der Tabelle die Größe

$$C - n C_4 = 18{,}013 + n \Gamma$$

(C_4 = Beitrag der Hydratation), so ist das die wahre sp. W. pro Mol Lösung ($n + n_0 = 1$). In Tabelle V sind die theoretischen Werte für verschiedene Konzentrationen zusammengestellt. Daneben geben wir zum Vergleich die experimentellen Daten für die oben angeführten Chloride bei $t = 20^0$.

Tabelle V.

n		0,0025	0,005	0,01	0,02	0,04
$C - n C_4$ ber.		17,81	17,65	17,36	16,92	16,22
$C_{\text{beob.}}$	HCl	17,89	17,77	17,53	17,13	16,43
„	$LiCl$	17,93	17,845	17,70	17,44	16,97
„	$NaCl$	17,916	17,85	17,69	17,46	17,18
„	KCl	17,90	17,805	17,61	17,28	16,80
„	$RbCl$	17,00	17,78	17,57	17,25	—
„	$CsCl$	17,88	17,756	17,54	17,22	—

Man sieht, daß die Größenordnung, sowie der Verlauf der Werte mit der Konzentration ausgezeichnet übereinstimmen. Die systematischen Differenzen zwischen den berechneten und den gemessenen Werten, sowie diesen untereinander, müssen offenbar der chemischen Hydratation der Ionen zugeschrieben werden. Daß dies die wahrscheinlichste Ursache des verschiedenen Verhaltens ist, überlegt man sich etwa folgendermaßen. Trägt man den Unterschied der sp. W. zweier Lösungen als Funktion der für beide gleich gewählten Konzentration auf, so liegen die Punkte (wahrscheinlich innerhalb der experimentellen Fehler) auf geraden Linien. Fig. 4 gibt einige Beispiele.

Wir haben es also offenbar mit einem Effekt erster Art zu tun. Zwei Möglichkeiten der Erklärung bieten sich unmittelbar, nämlich Abhängigkeit vom Ionenradius und Hydratation. Daß die erstere aber einen quantitativ viel zu kleinen Betrag ergibt, ist sofort aus Tabelle III abzulesen. Änderung des Ionenradius von 1 auf 2 Å liefert eine vollkommen zu vernachlässigende Differenz in der sp. W. Außerdem würde sich bei den Alkalien eine falsche Reihenfolge ergeben. Mit zunehmendem Ionenradius müßte nämlich nach unserer Theorie die sp. W. wachsen. Die Tabelle V zeigt aber, daß dieselbe fällt, wenn man von Li über Na, K und Rb zu Cs aufsteigt, was bekanntlich aufsteigendem Ionenradius entspricht. Es bleibt demnach nur die Hydratation übrig. Die Wirkung derselben ist stärker bei Li als bei Na usw. Stützt man sich auf die Messungen bei der kleinsten Konzentration $n = 0{,}0025$ (hier werden die Komplikationen, erzeugt durch Effekte zweiter Art die geringsten sein), so wächst der Einfluß der Hydratation nach Tabelle V in der Folge Cs^+, H^+, Rb^+, K^+, Na^+, Li^+. In Tabelle VI geben wir für die Chloride dieser Elemente die Größe C_4 (Beitrag der Hydratation zur sp. W. pro Mol Substanz in Lösung).

Tabelle VI.

Substanz	HCl	$LiCl$	$NaCl$	KCl	$RbCl$	$CsCl$
C_4 in cal	32	48,8	49,6	41	36	28,4

Es ist interessant, dieses Ergebnis mit den schönen Messungen zu vergleichen, die Wash-

burn[1]) zur Bestimmung der Zahl der hydratisierten Wassermoleküle angestellt hat. Bedeutet N_w^x die Anzahl der Wassermoleküle, die das Ion x chemisch gebunden hat, so sind die uns interessierenden Ionen durch folgende Zusammenstellung charakterisiert.

$$N_w^H = 0{,}28 + 0{,}19\, N_w^{Cl}$$
$$N_w^{Cs} = 0{,}67 + 1{,}03\, N_w^{Cl}$$
$$N_w^K = 1{,}30 + 1{,}02\, N_w^{Cl}$$
$$N_w^{Na} = 2{,}0 + 1{,}61\, N_w^{Cl}$$
$$N_w^{Li} = 4{,}7 + 2{,}29\, N_w^{Cl}$$

N_w^{Cl} ist dabei unbekannt[2]). Das ist aber für unsere Betrachtungen unwesentlich, da uns nur die Aufeinanderfolge der positiven Ionen mit Bezug auf ihre Hydratation interessiert. In der Tat scheint die Wirkung der letzteren auf die sp. W. parallel zu laufen mit der Zahl der durch das betreffende Ion gebundenen Wassermoleküle. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß das H^+-Ion in beiden Fällen an das obere Ende der Alkalienreihe anschließt.

In Fig. 5 haben wir uns noch die theoretische Kurve (T) für die sp. W. sowie einige experimentelle Punkte graphisch aufgetragen.

Es zeigt sich, daß T eine stärkere Krümmung aufweist als die anderen Kurven. Der Grund dafür mag in Folgendem zu suchen sein. Wir haben bei unserer Berechnung so getan, als ob um ein Ion herum die übrigen gleichmäßig verteilt wären. Dem ist aber nicht so. Es bildet sich, dem Boltzmannschen Prinzip entsprechend, um jedes geladene Teilchen eine Raumladung entgegengesetzten Vorzeichens, deren Dichte rasch mit der Entfernung abnimmt. Es ist demgemäß wahrscheinlicher, daß sich zwei entgegengesetzt geladene Teilchen gegenüberstehen als zwei gleich geladene. Im ersten Fall wird durch die gegenseitige Wirkung das elektrische Feld verstärkt, im zweiten geschwächt. Der Wirklichkeit (erster Fall) entspricht daher ein etwas größerer Druck und damit ein etwas größerer Ausfall in der sp. W. als wir ihn im vorigen berechnet haben. Dieser Effekt macht sich bei konzentrierten Lösungen stärker geltend als bei verdünnten, so daß dadurch T in der gewünschten Richtung verflacht werden müßte. Eine exakte Theorie dieser Erscheinung dürfte aber leider nicht so leicht zu geben sein.

Wir haben bisher den von der Vernichtung der Ionenatmosphäre herrührenden Anteil zur sp. W. nicht in Betracht gezogen. In der Tat ist derselbe nicht sehr beträchtlich. Er würde bei der Konzentration $n = 0{,}0025$ nur 6,8 cal pro Mol gelöster Substanz betragen, d. h. etwa 8 Proz. des Kompressionsanteils. Da wir außerdem für höhere Konzentrationen noch absolut nicht wissen, wie er in Rechnung zu setzen ist, soll hier nicht weiter davon die Rede sein. Die Frage, wie etwa die Korrektur unserer Theorie, herrührend von Effekten zweiter Art, im Prinzip zu berechnen wäre, wird im nächsten Paragraphen diskutiert.

Ähnliche Verhältnisse wie bei den Chloriden herrschen nach Richards und Rowe bei den Nitraten. Unserer Theorie entsprechend kann ein Unterschied in der sp. W. der beiden Reihen nur in zwei Effekten begründet sein, nämlich Änderung der Zahl der Freiheitsgrade und Hydratation. (Die anderen Ursachen scheiden aus, da die Ladungen dieselben sind.) Das an Stelle des Cl-Ions tretende NO_3-Ion besitzt drei Freiheitsgrade mehr als das erstere. Wir erwarten aus diesem Grunde eine Erhöhung der sp. W. der Nitratlösungen um 6 cal pro Mol gelöster Substanz. Eine weitere ev. auftretende Differenz schreiben wir wie früher verschiedener Hydratation der beiden Ionen zu. Wie groß dieselbe ist, entnehmen wir den Tabellen VII und VIII.

Tabelle VII.

$+ 200\, H_2O$	Cl	NO_3	Differenz
H	3571	3556	15
Li	3587	3601	14
Na	3586	3600	14
K	3579	3591	12
Cs	3569	3580	11
		Mittel	13,2

Die Zahl 3591 hat z. B. die Bedeutung, daß die gesamte Lösung von ein Mol KNO_3 in 200 Molen H_2O die sp. W. 3591 cal besitzt. Aus der Differenz der letzten Kolonne erhält man nach Abzug der vorher erwähnten 6 cal den Unterschied der positiven Beiträge zur sp. W., die von der Hydratation des NO_3- bzw. des Cl-Ions herrühren. Die Hydratation der NO_3-Gruppe liefert also (pro Mol gelöster Substanz gerechnet) 7 cal mehr als diejenige des Cl-Ions. Tabelle VIII gibt in leicht verständlicher Weise eine von der vorigen etwas verschiedene Berechnung des Mittelwertes.

Daraus folgt ein Hydratationsbeitrag von 8,3 cal. Der Unterschied von einer Kalorie gegenüber dem vorher erhaltenen Wert scheint aber innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen zu liegen. Zusammenfassend kann man sagen,

1) Washburn, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 698, 1915.

2) Für die beiden Annahmen $N_w^{Cl} = 0$ und $N_w^{Cl} = 4$ ergibt die obige Tabelle

	Cl	H	Cs	K	Na	Li
N_w	0	0,3	0,7	1,3	2,0	4.7
	4	1,0	4,7	5,4	8,4	14.0

Tabelle VIII.

	$+25 H_2O$	$+50 H_2O$	$+100 H_2O$	$+200 H_2O$	$+400 H_2O$	
$LiNO_3$	457,2	903,6	1801,9	3600,7	7201,6	
$LiCl$	441,3	889,6	1787,6	3586,5	7188,5	
Differenz	15.9	14,0	14,3	14,2	13,1	Mittel 14,3

Tabelle IX.

$ZnSO_4$	$+406 H_2O$	$+200 H_2O$	$+95,4 H_2O$	$+43,3 H_2O$	$+26 H_2O$	$+17,31 H_2O$
C (cal)	17,860	17,75	17,53	17,24	17,16	17,31

Tabelle X.

CdI_2	$+220 H_2O$	$+98 H_2O$	$+51 H_2O$	$+36,6 H_2O$	$+25,5 H_2O$
C in cal	18,12	18,16	18,168	18,170	18,29

Tabelle XI.

NH_4NO_3	$+40 H_2O$	$18,6 H_2O$	$10,? H_2O$	$6 H_2O$	$4,42 H_2O$	$2,8 H_2O$	$1,94 H_2O$
C in cal	18,08	18,25	18,62	19,28	20,15	21,61	23,16

daß die Hydratation des NO_3-Ions im Mittel einen um 8 cal (pro Mol gelöster Substanz) größeren Beitrag zur sp. W. der Lösung liefert, als diejenige des Cl-Ions.

Die Messungen erlauben weiter einen Vergleich zwischen dem Cl- und dem OH-Ion. Die beiden zeigen betr. Hydratation ungefähr dasselbe quantitative Verhalten.

Aus der Fülle der Messungen, die sonst noch vorliegen, greifen wir drei spezielle Fälle heraus, die besonderes Interesse bieten[1]).

Einmal ist es wichtig, zu untersuchen, ob die richtige Abhängigkeit von der Ionenladung zu konstatieren ist. Leider ist dieselbe nirgends vollkommen eindeutig herauszuschälen, da immer der unbekannte Hydratationsbeitrag störend dazwischen tritt. Immerhin zeigt das folgende Beispiel von $ZnSO_4$, daß die stärkere Wirkung der doppelt geladenen Ionen desselben einigermaßen in den Messungen zum Ausdruck kommt. Tabelle IX zeigt die sp. W. eines Mols Lösuug von $ZnSO_4$ bei verschiedenen Konzentrationen. Man entnimmt daraus, daß bei der Verdünnung mit 406 H_2O der Ausfall (Mol Lösung verglichen mit Mol Wasser) 0,156 cal ist, während der größte Ausfall bei den ein-einwertigen Lösungen ($CsCl$ bei derselben Konzentration) nur 0,132 cal beträgt. Das steht qualitativ in schönster Übereinstimmung mit der Theorie. Immerhin darf nicht unerwähnt bleiben, daß bei höheren Konzentrationen die Verhältnisse sich etwas ändern. Aus den Tabellen V und IX ist ersichtlich, daß sich die Kurven der sp. W. von $ZnSO_4$ und $CsCl$ bei höheren Konzentrationen überschneiden. Es spielen eben bei diesen verschiedene Effekte zweiter Art (Ionenatmosphäre, Änderung des dielektrischen Verhaltens infolge Verdrängung von Wassermolekülen durch Ionen usw.) eine Rolle, deren Wirkung durch unsere Theorie nicht zum Ausdruck gebracht wird. In dieser Richtung bedarf daher das von uns in rohen Zügen entworfene Bild einer Verfeinerung.

Folgende zwei Fälle seien noch zur qualitativen Demonstration des Einflusses angeführt, den die Hydratation unter extremen Umständen haben kann. Es handelt sich um die sp. W. von Kadmiumoxyd und Ammoniumnitrat.

CdJ_2 ist deshalb bemerkenswert, weil der Kompressionseffekt seiner Ionen in Lösung durch die Wirkung der Hydratation vollständig kompensiert ist, d. h. in diesem Ausnahmefall gilt die Ungleichung

$$C > n_0 C_0.$$

Ganz unverständlich hingegen erscheint die Konstanz von c bei Verdünnungen von $+98 H_2O$ bis zu 36 H_2O und das spätere Wiederansteigen bei 25 H_2O. Von solchen Unregelmäßigkeiten (die Richtigkeit der Messungen vorausgesetzt) kann unsere Theorie keine Rechenschaft geben, da sie den Effekt der Hydratation nicht zu deuten imstande ist.

1) Nach Messungen von E. Cohen, W. D. Helderman u. A. L. Th. Moesveld, Proc. of Amst. Ac. of Sc. Vol. XXVII, 565, 1924.

Die nächste Tabelle für die NH_4NO_3-Lösungen habe ich angeführt der extrem hohen Werte wegen, die die sp. W. hier bei hohen Konzentrationen annimmt, was darauf hinzudeuten scheint, daß bei diesen die Hydratation die ausschlaggebende Rolle spielt. Doch ist es natürlich bei solch komplizierten Fällen verfrüht, irgendwelche strengen Schlüsse ziehen zu wollen. Die Diskussion derselben erweist sich aber als nützlich zur Feststellung der Gültigkeitsgrenzen der vorgeschlagenen Theorie.

§ 8. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme.

Wir berühren zum Schluß noch einen Punkt, welcher für die weitere Prüfung und Ausgestaltung der Theorie große Bedeutung zu besitzen scheint. Es ist dies die Temperaturabhängigkeit der sp. W. Überlegen wir uns an Hand der gegebenen Vorstellungen rein qualitativ, was wir zu erwarten haben, indem wir die verschiedenen Glieder des Ausdrucks (6) auf ihre Empfindlichkeit gegenüber der Temperatur untersuchen. Als erste Temperaturfunktion tritt die bekannte sp. W. des reinen Wassers C_0 auf. Um die Wirkung der anderen Effekte klar zu erkennen, können wir uns etwa die sp. W. eines Mols Lösung immer auf diejenige eines Mols reinen Wassers bei derselben Temperatur bezogen denken. Die folgenden Schlüsse beziehen sich immer auf die so reduzierte Größe.

Es ist leicht ersichtlich, daß das Glied $n\lambda R$ keinen nennenswerten Beitrag zur Temperaturabhängigkeit der sp. W. liefert. Ebensowenig kann die Polarisation irgendwelche Komplikationen hervorrufen. Es ergibt sich nach Formel (12) ein leichter Gang derselben mit der Temperatur. Ausschlaggebend ist wiederum das Verhalten des Kompressionseffekts. Zwar zeigt die Kraft selbst (Gl. 19 und 20) eine vollkommen zu vernachlässigende Änderung mit der Temperatur, dank der Tatsache, daß im betrachteten Intervall von 0^0 bis 100^0 immer $D \gg 1$ gilt. Anders verhält es sich aber mit der in (23) auftretenden Differenz $C' - C_0$, d. h. dem Unterschied der sp. W. des Wassers bei einem bestimmten Druck p gegenüber derjenigen bei $p = 1$ Atm. Aus den Bridgemanschen Messungen entnehmen wir darüber folgendes. Die Kurven $C'(p)$ sind beinahe dieselben für 20^0, 40^0 und 60^0 (die letzteren beiden sind in Fig. 2 nicht eingezeichnet, um dieselbe nicht zu überlasten). Dagegen findet zwischen 60^0 und 80^0 in dem betrachteten Druckgebiet (1 bis 10000 kg/cm²) eine außerordentlich starke Veränderung statt, wie aus der zu der Temperatur 80^0 C gehörigen Kurve ersichtlich ist. Druckerhöhung bewirkt nicht mehr unter allen Umständen eine Erniedrigung der sp. W. Dies gilt vielmehr nur bis hinauf zu 2500 km/cm². Bei weiterer Druckerhöhung erhalten wir erheblich größere Werte der sp. W. als wie diese beim Druck von 1 Atm. besitzt. Dementsprechend können wir folgendes Verhalten voraussagen: Schwache Temperaturabhängigkeit der sp. W. einer Elektrolytlösung vom betrachteten Typus im Intervall von 10^0 bis etwa hinauf zu 60^0, dann ein rapides Ansteigen, verbunden mit vollkommenem Verschwinden des für tiefere Temperaturen charakteristischen anomalen Verhaltens, wie es durch die Ungleichung $C < n_0 C_0$ ausgedrückt wird. Leider sind mir nun keine Messungen der wahren sp. W. von Lösungen bei hohen Temperaturen bekannt. Die vorhandenen Angaben der mittleren sp. W. in großen Temperaturintervallen genügen immerhin vollkommen, um die qualitative Richtigkeit der obigen Schlußfolgerungen sicher zu stellen. Wir greifen zwei Beispiele heraus:[1])

Lösung	t	C in cal/Mol
$NaCl + 28\, H_2O$	$15-49^0$	17,314
	$15-90^0$	17,802
$KCl + 85{,}8\, H_2O$	$16-49^0$	17,717
	$18-89^0$	18,129

Der zuletzt angegebene Mittelwert übersteigt also die sp. W. eines Mols reinen Wassers beträchtlich, wenn man die Kleinheit der Konzentration in Betracht zieht. Pro Mol gelöster Substanz (KCl) gerechnet ist der Unterschied der mittleren sp. W. zwischen 18 und 90^0 gegenüber derjenigen zwischen 18 und 89^0 gleich (18,129—17,717) 86,8 cal oder gleich 35,8 cal. Die wahre sp. W. muß also im Gebiet oberhalb 50^0 sehr stark zunehmen, was unsere Behauptung aufs schönste bestätigt.

Es sei noch erwähnt, daß im Falle von $NaOH + 25\, H\,O$ sehr genaue Messungen von 14 bis 22^0 C vorliegen[2]). In Übereinstimmung mit den gegebenen Vorstellungen ist die Zunahme in diesem Gebiet gering. Es wäre sehr wertvoll für die Theorie, wenn Experimente derselben Genauigkeit bis gegen den Siedepunkt hin ausgeführt werden könnten.

§ 9. Beziehungen zu anderen die Elektrolyte betreffenden Theorien.

a) Dissoziationstheorie von Arrhenius. Bei unseren Rechnungen wurde stillschweigend

1) Nach Landolt-Börnstein **2**, 1262, 1923. Es sind gleichen Orts noch mehr solche Angaben zu finden, die alle das starke Ansteigen der sp. W. oberhalb 60^0 bestätigen.

2) T. W. Richards u. Fr. T. Gucker, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1876, 1925.

vorausgesetzt, daß die gelöste Substanz vollkommen in Ionen zerfallen ist, wie das bei starken Elektrolyten in letzter Zeit allgemein angenommen wird. Natürlich wäre es interessant, die Konsequenzen zu verfolgen, die aus der Annahme unvollkommener Dissoziation in Verbindung mit unserer Theorie folgen würde. Man sieht unmittelbar, daß die sp. W. beträchtlich vermehrt wird, falls zwei Ionen zu einem neutralen Molekül zusammengehen. Leider sind aber bei kleinen Konzentrationen, bei denen man allein sichere Schlüsse betr. die Frage nach dem Dissoziationsgrad ziehen kann, die Messungen nicht genau genug. Wir werden daher die genannte Problemstellung in dieser Arbeit nicht weiter ausführen, um so mehr, als ja die vollkommene Dissoziation der starken Elektrolyte durch andere Erscheinungen genügend sicher gestellt ist.

b) Theorie von S. R. Milner und P. Debye[1]). Nachdem die vollständige Dissoziation der starken Elektrolyte sichergestellt war, stellte sich die Aufgabe, die vorher von Arrhenius auf Grund der Annahme von teilweiser Assoziation erklärte Abhängigkeit des osmotischen Drucks, der Gefrierpunktserniedrigung usw. von der Konzentration auf andere Weise zu deuten. Den ersten erfolgreichen Versuch unternahm Milner, indem er die Einwirkung der elektrischen Ladungen der Ionen auf deren Verteilung in der Lösung in Betracht zog. Debye führte dann diese Theorie in seinen bekannten Arbeiten der letzten Jahre zu Ende.

Es erhebt sich naturgemäß die Frage, ob die in dieser Arbeit entwickelten Vorstellungen nicht auch eine Rolle spielen bei der Erklärung der osmotischen und der damit thermodynamisch verknüpften Erscheinungen, wie Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung usw. Man erkennt in der Tat leicht, daß dies der Fall sein muß, wenn man die Größenordnung der verschiedenen Effekte betrachtet. Worum es sich in den genannten Theorien wesentlich handelt, ist bekanntlich die quantitative Erfassung von Abweichungen, die der osmotische Druck usw. der wirklichen Lösung gegenüber denselben Größen einer idealen Lösung zeigen. Unter der letzteren versteht man dabei eine solche, in welcher alle Moleküle der gelösten Substanz vollkommen dissoziiert sind und die gelösten Teilchen untereinander keine Kraftwirkungen ausüben. Unter diesen Umständen sind die erwähnten osmotischen Eigenschaften linear von der Konzentration abhängig. Die Abweichungen von der Linearität sind mit den von uns als Effekte zweiter Art bezeichneten verknüpft. Als den wichtigsten unter denselben berücksichtigen Milner und Debye bei kleinen Konzentrationen nur die Bildung von Ionenatmosphären. Es wird außer acht gelassen, daß auch von der Einwirkung der Ionen auf das Lösungsmittel, in Form der im vorigen behandelten Kompression desselben, Effekte zweiter Art auftreten, deren Wirkung nicht vernachlässigt werden darf. Es sei kurz angedeutet, in welcher Richtung man etwa die Korrektur der Milner-Debyeschen Theorie zu suchen hätte.

[1]) Die betr. Literaturangaben sind im vorigen zu finden.

Durch Kompression wird die innere Energie des Wassers geändert (verkleinert). Jedes Ion erzeugt durch sein inhomogenes Feld eine solche Kompression. Sind mehrere Ionen zugleich vorhanden, so hängt der Druck und damit die innere Energie des Wassers (Lösungsmittels) wesentlich von der Verteilung derselben ab. Es ist z. B. nicht gleichgültig, ob man die Plätze eines positiven und eines negativen Ions vertauscht. Kommen sich etwa bei diesem Prozeß entgegengesetzte Ladungen im Mittel näher, als sie vorher waren, so wird dadurch die innere Energie des Wassers vermindert, denn entgegengesetzte Ladungen verstärken das Feld und damit den Druck. Die Wahrscheinlichkeit der neuen Verteilung ist also nicht nur deshalb eine andere (Boltzmannsches Prinzip), weil die entgegengesetzten Ladungen sich im Mittel näher stehen (Milner, Debye), sondern auch weil die innere Energie des Lösungsmittels geändert (verkleinert) ist. Die Größenordnung der in Betracht kommenden Energiedifferenz (pro Ion) erhält man etwa, indem man die Änderung δU der inneren Energie berechnet, die ein Ion im Wasser außerhalb einer um jenes gelegten Kugel vom Radius $\bar{R}$ erzeugt. $\bar{R}$ begrenzt den dem Ion im Mittel zukommenden Raum, d. h.

$$\frac{4\pi}{3}\bar{R}^3 = V/2nN$$

V = Volumen des Mols Lösung
n = molare Konzentration wie früher
$N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$.

Führen wir die Rechnung durch für eine Konzentration von $^1/_{100}$ Mol im Liter (eines binären Elektrolyten), so ist $\bar{R} = 26$ Å.

Mit Benutzung der durch Fig. 3 gegebenen Daten wird

$$\delta U = -4\pi \int_{\bar{R}}^{\infty} \Delta U r^2 dr = -2{,}2 \cdot 10^{-22} \text{ cal.}$$

Die Energie der Ionenatmosphäre, auf ein Ion bezogen, ist (siehe § 4, b)

$$\delta U = -\frac{\varepsilon^2 \chi}{2D} = -1{,}2 \cdot 10^{-22}\ \mathrm{cal}.$$

Man sieht, daß δU und $\delta' U$ bei der vorausgesetzten Konzentration von gleicher Größenordnung sind. Die dadurch gegebene Komplikation scheint auch für die Grenzgesetze bei großen Verdünnungen eine Rolle zu spielen. δU ist nämlich der dritten Wurzel aus der Konzentration proportional (regellose Verteilung der Ionen vorausgesetzt). Folgende Proportionalitätsgleichungen regeln die Verhältnisse bei kleinen Drucken:

$$\Delta U \sim p \sim \frac{1}{r^4}$$

$$\delta U \sim \int_{\overline{R}}^{\infty} \Delta U r^2 dr \backsim \frac{1}{\overline{R}} \sim n^{1/3}.$$

Es würde also δU bei kleinen Konzentrationen sogar langsamer verschwinden als $\delta' U$, welch letzteres proportional $n^{1/3}$ läuft. Die Abhängigkeit der verschiedenen Eigenschaften vom Wertigkeitsfaktor, die in so guter Übereinstimmung mit der Erfahrung steht, wird durch unsere Korrektur nicht gefährdet, da für dieselbe der gleiche Faktor maßgebend ist.

Weiter können wir ausrechnen, welchen direkten Einfluß die Kompression des Wassers hat, wenn wir etwa annehmen, daß die durch die Debyesche Theorie gegebene Ionenverteilung die richtige sei. An dem von Debye[1]) angegebenen Gedankenexperiment zur Bestimmung des osmotischen Druckes P ist auf Grund der neuen Vorstellungen eine kleine Änderung anzubringen. Debye denkt sich einmal die Lösung von unendlicher Verdünnung mittels eines semipermeabeln Stempels (nur für H_2O-Moleküle durchlässig) auf eine bestimmte endliche Konzentration gebracht, d. h. die gelöste Substanz wird auf das Volumen v zusammengepreßt. Dazu ist die Arbeit

$$\int_v^{\infty} P dv$$

zu leisten. Dieselbe Größe berechnet sich noch auf eine etwas andere Weise, indem man die Ionen zuerst entlädt, dann die Lösung auf v komprimiert und im Endzustand die Ionen wieder auflädt. Die dabei aufgewendete Arbeit ist

$$\int_v^{\infty} \overline{P} dv + W.$$

$\overline{P}$ bedeutet den osmotischen Druck der idealen Lösung und W die Differenz der Aufladearbeiten im Anfangs- und Endzustand. Diese setzt sich aus zwei Teilen W_1 und W_2 zusammen. W_1 ist der von Debye angegebene Betrag. W_2 dagegen rührt her vom Unterschied der Kompressionsarbeiten, die bei isothermer Aufladung der Ionen bei unendlicher und endlicher Verdünnung geleistet werden. In der Grenze verschwindet W_2 wie $n^{5/3}$, also bedeutend rascher als W_1, das proportional $n^{1/2}$ geht[1]). Bei endlicher Konzentration, d. h. von einigen Hundertstel Mol im Liter an aufwärts, kann aber seine Wirkung nicht vernachlässigt werden.

Zusammenfassend stellen wir folgendes fest.

I. Bei Bestimmung der wahrscheinlichsten Verteilung der Ionen nach dem Boltzmannschen Prinzip muß in Berücksichtigung gezogen werden, daß die innere Energie des Wassers für verschiedene Verteilungen verschiedene Werte annimmt. Dieser neue Effekt scheint auch in die Grenzgesetze bei starken Verdünnungen einzugehen.

II. Die Abweichungen des osmotischen Druckes von demjenigen einer idealen Lösung rühren nicht nur davon her, daß die Aufladearbeit eines Ions bei unendlicher Verdünnung der Lösung verschieden ist von derjenigen bei endlicher Konzentration. Es tritt als weiterer Effekt hinzu, daß die isotherme Kompressionsarbeit, die in beiden Fällen von den elektrischen Feldern am Wasser geleistet wird, nicht dieselbe ist. Die Grenzgesetze werden aber dadurch nicht berührt.

c) Binnendruck von Lösungen. Tammann[2]) hat schon frühzeitig erkannt, daß die thermische Zustandsgleichung einer Lösung bei bestimmter Konzentration ungefähr dieselbe ist wie diejenige, welche Wasser unter einem entsprechend gewählten höheren Druck besitzt. Er interpretierte diese Erscheinung durch die Annahme, daß in der Lösung selbst ein großer Druck, der sog. „Binnendruck" vorhanden ist. Unsere Theorie hat uns ermöglicht, diesen Binnendruck zu berechnen. Derselbe erwies sich aber nicht als konstant, sondern als von Punkt zu Punkt in der Lösung verschieden. Das von Tammann ausgesprochene Gesetz kann daher keine strenge Gültigkeit beanspruchen. Immerhin ist sein Anwendungsgebiet ein ziemlich ausgedehntes, wie Tammann durch Vergleich der experimentellen Daten gezeigt hat.

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. 25, 97, 1924.

1) Ersteres folgt daraus, daß bei kleinen Drucken p die isotherme Kompressionsarbeit proportional p^2 ist.

2) Siehe z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie, 10. Aufl., S. 265. Das Buch von Tammann selbst über den Binnendruck von Lösungen war mir leider bis jetzt noch nicht zugänglich. (Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg 1907.)



Abweichungen vom Gesetz sind nach unserer Auffassung in folgenden Punkten zu suchen.

1. Der Druck innerhalb der Lösung ist nicht konstant, sondern von Punkt zu Punkt veränderlich.

2. Der direkte Einfluß der elektrischen Polarisation auf die physikalischen Eigenschaften der Lösung, wie z. B. auf die sp. W. (§ 4), wird durch das obige Gesetz nicht berücksichtigt.

3. Wirkung der Ionenatmosphäre.

4. Hydratation der Ionen.

In normalen Fällen (Hydratation klein) machen die Effekte 2), 3) und 4) nur einen kleinen Bruchteil der durch 1) gegebenen Wirkung aus. Wir können daher folgendes behaupten:

Analogiesatz: Eine Lösung eines Elektrolyten in Wasser, von der molaren Konzentration n, hat dieselbe kalorische

$$U = U(v, T)$$

sowie thermische Zustandsgleichung

$$p = p(v, T)$$

wie Wasser unter einem bestimmten Druck $\bar{p}$. (Binnendruck). Der Zusammenhang zwischen $\bar{p}$ und n ist auf Grund der gegebenen Theorie zu bestimmen.

Die strenge Gültigkeit des Satzes ist an folgende zwei Voraussetzungen geknüpft:

Einmal muß es erlaubt sein. die mit 2), 3) und 4) bezeichneten Effekte zu vernachlässigen.

Zweitens müssen die betrachteten Eigenschaften spezielle Abhängigkeit vom Druck besitzen, damit die Wirkung der inhomogenen Verteilung des letzteren in der Lösung sich nicht geltend macht. Nimmt man etwa den Mittelwert einer Eigenschaft i über das in der Lösung enthaltene Wasser, so wird dieser Mittelwert die gleiche Größe haben, wie dieselbe Eigenschaft genommen für Wasser unter einem bestimmten Druck $\bar{p}_i$. Die verschiedenen $\bar{p}_i$ aber, die man auf solche Weise mit Benutzung verschiedener Eigenschaften herausrechnet, werden im allgemeinen nicht gleich sein. Ihre Gleichheit ist notwendige Voraussetzung der strengen Gültigkeit des Analogiesatzes. Bei hohen Konzentrationen ist dieselbe nun ziemlich gut gewährleistet. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß in diesem Falle beinahe alle Teile des Lösungsmittels unter hohem Druck stehen. Die meisten Eigenschaften ändern sich aber dann nur geringfügig mit dem Druck. (Als Typus siehe die Kurve in Fig. 2 bei 20°.) Dementsprechend zeigt der Analogiesatz denn auch bei hohen Konzentrationen besonders gute Übereinstimmung mit der Erfahrung.

§ 10. Zsammenfassung der Resultate.

Es werden Vorstellungen über die Wirkung von Ionen in Lösungen entwickelt, deren konsequente Durchführung die theoretische Bestimmung der kalorischen Zustandsgleichung

$$U = U(v, T, n)$$

sowie der thermischen Zustandsgleichung

$$p = p(v, T, n)$$

erlaubt. Die Theorie wird an dem konkreten Beispiel der sp. W. durchgeführt, wobei alle wesentlichen Faktoren in Erscheinung treten. Auf die Diskussion der Verdünnungswärme einerseits, sowie der Kompressibilität des Ausdehnungskoeffizienten und der Volumenkonzentration anderseits, soll in einer nächsten Abhandlung eingetreten werden.

Die zur Bestimmung der sp. W. in dieser Arbeit behandelten Effekte sind die folgenden.

1. Freiheitsgrade der in Lösung gebrachten Ionen.
2. Wirkung der sog. Ionenatmosphäre.
3. Änderung der sp. W. des Lösungsmittels infolge elektrischer Polarisation desselben durch die Felder der Ionen.
4. Kompression des Lösungsmittels durch elektrische Kräfte.
5. Hydratation der Ionen.

Die Eigenschaften des Wassers werden als bekannt vorausgesetzt und den Messungen entnommen. Die Effekte 1), 2), 3) und 4) werden theoretisch abgeleitet, während für die Hydratation nur qualitative Schlüsse aus dem Vergleich der berechneten sp. W. mit der gemessenen zu ziehen sind.

Zum Schluß wird noch das Verhältnis zu anderen Theorien besprochen. Dabei ist insbesondere ausgeführt, in welcher Beziehung die bisher gegebenen Rechnungen betr. die osmotischen Erscheinungen einer Revision unterworfen werden müssen.

Der von Tammann zuerst ausgesprochene Analogiesatz für die Zustandsgleichung einer elektrolytischen Lösung ist unter gewissen einschränkenden Bedingungen, welche angegeben werden, aus unserer Theorie abzuleiten.

Pasadena, den 8. Jan. 1926.
Norman Bridge Laboratory of Physics.
California Institute of Technology.

(Eingegangen 27. Januar 1926.)



Temperaturbestimmung einer Azetylenflamme.

Von C. Heinrich.

§ 1. Einleitung: Messungen mit dem gleichen Ziel sind schon mehrfach[1]) gemacht worden. Doch will ich hier auf eine Besprechung derselben verzichten, findet sich doch eine solche außer in der Arbeit von Ladenburg[1]) auch in meiner Dissertation[2]), aus der dieser Bericht einen Auszug darstellt.

Im Prinzip schließt sich die durchgeführte Temperaturbestimmung an das Kirchhoffsche Gesetz der Temperaturstrahlung an. Ich ermittelte die Emission E und die Absorption A für je eine bestimmte Wellenlänge und berechnete dann die wahre Temperatur T_w der Azetylenflamme aus der Beziehung:

$$(E/A)_{\lambda, T_w} = (E_s)_{\lambda, T_w}, \tag{1}$$

wo $(E_s)_{\lambda, T_w}$ im Sichtbaren durch die Wiensche Gleichung gegeben ist:

$$(E_s)_{\lambda, T_w} = c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda} \cdot \frac{1}{T_w}}. \tag{2}$$

Auf prinzipiell gleiche Art hat schon Ladenburg[3]) die Temperatur der Azetylenflamme bestimmt. Während er aber die Emission mit dem optischen Pyrometer von Holborn und Kurlbaum nur für eine Farbe (Rotglas) ermittelte und außerdem den zugehörigen Wert für die Absorption bolometrisch bestimmte, machte ich den Versuch, die Messungen über das ganze sichtbare Gebiet auszudehnen unter Beschränkung auf rein photometrische Einstellungen.

§ 2. Beschreibung der angewandten Methode: Benutzt wurde die Methode der Spektralpyrometrie von Kurlbaum und Günther-Schulze[4]). Wie die Figur zeigt, bildet man

X L_2 V L_1 Spektrometer

$2f_2$ — $2f_2$ — $2f_1$ — $2f_1$

unter Anwendung von zwei Linsen den Vergleichsstrahler V — Nernststift oder kleine Kohlefadenlampe — und die Lichtquelle X in natürlicher Größe auf dem Spalt eines Spektrometers ab. Im Gesichtsfeld des Fernrohres sieht man das Spektrum des Vergleichsstrahlers umgeben von dem Spektrum des Strahlers X. Man verändert den durch V gehenden Strom (I) solange, bis für eine bestimmte Wellenlänge (λ) beide Spektren gleich hell erscheinen.

Bei der Eichung der Vergleichsstrahler befindet sich in X ein schwarzer Körper oder ein anderer Strahler, dessen Energieverteilung man bestimmt hat, z. B. ein schon geeichter Nernstbrenner oder der positive Krater einer homogenen Reinkohle[1]). Auf Grund der Eichung, die man bei verschiedenen Wellenlängen und Temperaturen vornimmt, erhält man zu jedem bestimmten Wertepaare (λ, T) eine bestimmte Stromstärke (I) für den Vergleichsstrahler, so daß man für diesen die Eichkurven zeichnen kann, Isochromaten mit (I) als Abszisse und (T) als Ordinate. — Photometriert man mit V nun einen Strahler in X mit kontinuierlichem Spektrum (unter Anwendung derselben Linse 2 wie bei der Eichung), so erhält man aus dem durch V fließenden Strom (I) aus der zugehörigen Isochromate die „schwarze[2]) Temperatur" des Strahlers X, die mit λ in die Wiensche Gleichung eingesetzt, die Emission von X ergibt. — Eine eingehende Beschreibung der Eichung findet sich in der Arbeit von Kurlbaum und Günther-Schulze sowie in meiner Dissertation. —

§ 3. Die eigentliche Messung. Zur Bestimmung der Absorption sandte ich die Strahlung einer Lichtquelle Q unter Vermittlung einer dritten Linse durch die Azetylenflamme X hindurch, wobei Q durch eine geschwärzte Holzklappe abgeblendet werden konnte. An der Stelle Q verwandte ich vorwiegend Nernstbrenner. — Das Azetylen stellte ich aus käuflichem Kalziumkarbid in einem gewöhnlichen Entwickler her und füllte mit ihm zunächst einen Gasometer (Volumen etwa 10 Liter). Unter konstantem Überdruck sandte ich das Gas in die Verbrauchsleitung. Durch diese Maßnahme und durch Anwendung eines Tonzylinders zum Schutz der Flamme gegen äußere Störungen war ein ruhiges Brennen gewährleistet. — Als Brenner benutzte ich zwei etwas voneinander verschiedene Typen von Specksteindoppelbrennern (Verbrauch etwa 10 Liter in der Stunde bei 3 cm Wasserdruck).

Der Gang der photometrischen Einstellungen ist:

1. Q strahlt allein. Man erhält die schwarze Temperatur T_1, und aus T_1 und λ die Emission E_1.

1) G. W. Stewart, Phys. Rev. 13, 257, 1901; Physik. Zeitschr. 4, 1, 1903; Nichols, Phys. Rev. 10, 234, 1900; Féry, Compt. rendus 137, 909, 1903; R. Ladenburg, Physik. Zeitschr. 7, 697, 1907.

2) C. Heinrich, Spektralphotometrische Untersuchungen an einer Azetylenflamme und an dem negativen Glimmlicht in Neon und Helium. (Handschr. Diss., Berlin 1926.)

3) R. Ladenburg, a. a. O.

4) Kurlbaum und Günther-Schulze, Verhdl. d. D. Phys. Ges. 5, 428, 1903.

1) Fr. Patzelt, Zeitschr. f. Phys. 15, 409, 1923.

2) Holborn und Kurlbaum, Ann. d. Phys. 10, 225, 1903.

2. Azetylenflamme X strahlt allein: T_2 bzw. E_2.
3. Q und X strahlen zusammen; die Strahlung von Q durchsetzt die Flamme: T_3 bzw. E_3.

Die Absorption A_2 erhält man aus der Beziehung:

$$A_2 = (E_1 + E_2 - E_3) : E_1. \quad (3)$$

Die wahre Temperatur T_w findet man dann rechnerisch durch Auflösung von Gl. (2) nach T_w unter Benutzung von Gl. (1). Man erhält:

$$T_w = c_2 \cdot 0{,}43429 \cdot \lambda^{-1} / \log \left(A_2 \cdot e^{\frac{c_2}{\lambda} \cdot \frac{1}{T_1}} \right). \quad (4)$$

(Für c_2 nahm ich den Wert 1,45 [cm grad], wobei λ in cm in die Rechnung zu setzen ist.)

Zunächst veränderte ich bei den Messungen die einfallende Intensität in weiten Grenzen. Hier zeigte sich, daß trotz sorgfältigster Ausführung der Meßreihen negative Werte der Absorption nicht ausgeschlossen waren, ein Zeichen dafür, daß man hart an der Grenze der Leistungsfähigkeit subjektiv photometrischer Messungen war. Ich setzte mir daher das Ziel, unter Ausschaltung aller Fehlerquellen bewußt eine untere und eine obere Grenze der Temperatur zu ermitteln. Hier erwiesen sich die beiden folgenden Meßarten besonders brauchbar. (Die Betrachtung gilt stets für eine bestimmte Wellenlänge.)

1. T_1 nahezu gleich T_2. Ich bestimmte dann T_3 sowohl ohne rotierenden Sektor als mit Anwendung eines solchen vom Öffnungswinkel 90°, der die ihn durchsetzende Strahlung um die Hälfte schwächt. Da die Absorption in der Flamme klein ist, so ist die durch den Sektor geschwächte Energie E_3', die durch T_3' bestimmt ist, nahezu gleich jeder der einzelnen Energien E_1 bzw. E_2, d. h. es ist T_3' nahezu gleich T_1 bzw. T_2. Der Vorteil hierbei ist, daß man die Eichkurve des Vergleichsstrahlers jedesmal nur in einem kleinen Gebiet benutzt. Dadurch, daß ich bewußt für T_1 die obere mögliche Grenze, für T_3 bzw. T_3' die untere mögliche Grenze einstellte, erhielt ich für die Absorption den größtmöglichen Wert und damit für die wahre Temperatur eine untere Schranke, wie man aus Gl. (3) und (4) leicht ersieht.

2. T_1 größer oder gleich T_w. Ist $T_1 = T_w$, so ist, wie sich aus Gl. (1) und Gl. (3) ergibt, $E_3 = E_1$ bzw. $T_3 = T_1$. Es wird in diesem Fall beim Herausnehmen der Flamme aus dem Strahlengang von Q keine Helligkeitsänderung im Gesichtsfeld des Spektrometers eintreten. Diese Überlegung hat Kurlbaum[1]) zuerst zur Grundlage einer Meßmethode gemacht. — Ist T_1 kleiner als T_w, so ist T_1 kleiner als T_3; entsprechend ist T_1 größer als T_3, falls T_1 größer als T_w ist. Um die obere Grenze von T_w auf diese Weise zu fassen, steigerte ich den durch den Nernstbrenner in Q fließenden Strom so lange, bis die Erscheinung T_1 größer als T_3 gerade zu beobachten war. — Bei diesen hohen Intensitäten waren T_1 und T_3 nur unter Anwendung eines rotierenden Sektors als meßbarer Schwächungseinrichtung zu ermitteln, wobei man auf etwaige Ungenauigkeiten der Kreisteilung achten muß.

1) Kurlbaum, Physik. Zeitschr. 3, 187, 1902.

§ 4. Ergebnis: Allgemein ergab sich Unabhängigkeit der Temperatur von dem Überdruck, unter dem das Azetylen die Brennerdrüse verläßt (zwischen 3 cm und 8 cm Wasser verändert), weiter Unabhängigkeit von der Brennerform und von der anvisierten Zone, sofern man die innere kaum leuchtende Zone vermied.

Die Messungen konnten für die Wellenlängen 668 $\mu\mu$, 588 $\mu\mu$ und 502 $\mu\mu$ durchgeführt werden, während Messungen im Blauen und Violetten trotz der relativ hohen Energie mit Rücksicht auf die geringe Empfindlichkeit des Auges nicht mehr möglich waren.

Die nach Meßart 1 im Gebiete dieser Wellenlängen angestellten Messungen ergaben im Mittel 2148° abs. als untere Grenze, die nach Meßart 2 führten zu 2365° abs. als der oberen Grenze.

Eine Fehlerbetrachtung (s. die Dissertation) zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit einen zu hohen Wert für T_w zu ermitteln, merklich größer ist als die Wahrscheinlichkeit, einen zu tiefen Wert zu finden. In Anlehnung daran erscheint es nötig, den sich aus den genannten Grenzwerten für T_w ergebenden Mittelwert von 2256° abs. nach unten hin, und zwar auf etwa

$$T_w \text{ gleich } 2210^0 \text{ abs.}$$

zu reduzieren. Die Fehlergrenze dieses Wertes beträgt dann + 7 v. H. und — 3 v. H., d. h. die obere Grenze für T_w liegt 7 v. H. höher, die untere Grenze 3 v. H. tiefer als der nach den Messungen wahrscheinliche Wert von 2210° abs.

Ladenburg[1]) und Nichols[2]) fanden beide angenähert den gleichen Wert von 2115° abs., während Féry[3]) zu dem Wert von 2548° abs. gelangte.

Die Messungen wurden im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin angestellt.

1) Ladenburg, a. a. O.
2) Nichols, a. a. O.
3) Féry, a. a. O.

(Eingegangen 21. März 1926.)

Kann ein frei ausgespannter Bleidraht glühen?

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz Nr. 45.)

Von D. Damianos.

Da Blei bei 327° C schmilzt, das Glühen von Körpern aber erst oberhalb von 500° C einsetzt, wäre man geneigt, das Glühen freigespannter Bleidrähte für unmöglich zu halten. Ich war daher sehr erstaunt, als ich bei Versuchen über das Abschmelzen von Drähten durch den elektrischen Strom, über die an anderer Stelle berichtet wird, ein deutliches Glühen von Blei- und Zinndrähten beobachten konnte. Die Erscheinung erschien mir merkwürdig genug, um Versuche zu rechtfertigen, die entscheiden sollten, ob es sich wirklich um thermisches Glühen und nicht vielleicht um Chemiluminiszenz handelte.

Über diese Versuche, die ergaben, daß die Bleidrähte beim Glühen flüssig waren und trotz einer Temperatur von über 500° C nicht zerflossen, soll hier kurz berichtet werden.

I. Versuch. Im Innern eines Stahlrohres vom Durchmesser 1,6 cm befanden sich zwei genau in das Lumen passende Messingzylinder, zwischen denen unter ganz gleichen Bedingungen mit 0,8 cm freier Länge ein 0,62 mm dicker Blei- und ein etwas dünnerer Platindraht horizontal nebeneinander ausgespannt waren. Wurde nun das Stahlrohr von außen mittels eines Bunsenbrenners gleichmäßig geheizt, so begann zuerst das äußere Rohr, dann gleichzeitig die Messingzylinder samt beiden Drähten zu glühen (wie durch ein Guckloch gegen schwarzen Hintergrund zu beobachten war). Besser noch als den Beginn konnte man das Aufhören des Glühens (nach Abstellen der Flamme) beobachten, weil da das äußere Stahlrohr bereits nicht mehr glühte. Tatsächlich hörten Blei- und Platindraht auch gleichzeitig zu glühen auf und der Bleidraht wies nachher dieselbe Oxydschicht auf wie nach elektrischem Erwärmen. Ein merkliches Durchbiegen des Bleidrahtes fand wegen seiner geringen Länge nicht statt.

Wurde nun der Versuch wiederholt mit dem Unterschied, daß im Stahlrohr (in das zu diesem Zweck jetzt ein Hartglasrohr gesteckt wurde; erst in dieses kamen die Messingzylinder) Stickstoff strömte, so löste sich unoxydierter Bleidraht, ohne zu glühen und bevor die Messingzylinder und der Platindraht glühten, in Tropfen auf, die sich nachher vollkommen unoxydiert vorfanden. Das Experiment gelang nur, wenn der Stickstoff durch Leiten über glühendes Kupferdrahtnetz und durch Ammoniaklösung von Sauerstoffresten sorgfältig befreit war.

II. Versuch. In einem Glasrohr, durch das Luft strömte, wurde ein 4 cm langer, horizontal ausgespannter Bleidraht von etwa 0,62 mm Durchmesser langsam elektrisch erwärmt und seine Charakteristik aufgenommen. In dieser trat nun bei einer gewissen Stromstärke ein Sprung ein: der Widerstand vergrößerte sich sprunghaft. Gleichzeitig bog sich ein mittleres Drahtstück durch. Nahm ich an, daß dieses Stück flüssig wurde und berechnete die Widerstandsänderung, die sich daraus ergeben mußte, so stimmte sie auf den Sprung in der Charakteristik. Wurde nun die Stromstärke weiter erhöht, so verlängerte sich das durchgebogene Drahtstück immer mehr, schließlich glühte es in der Mitte.

Nun ließ ich den Draht auskühlen (der Widerstand bei Zimmertemperatur hatte sich ein wenig vergrößert) und wiederholte mit ihm denselben Versuch, nur daß diesmal Stickstoff im Glasrohr strömte. Der Draht verhielt sich genau wie in Luft. Wieder zeigte sich bei derselben Stromstärke der Sprung der Charakteristik (Stickstoff hat etwa dieselbe spezifische Wärmeleitfähigkeit wie Luft).

Wurde aber nun für einen frischen (nicht oxydierten) Draht die Charakteristik im Stickstoffstrom aufgenommen, so schmolz er bei der zum Sprung der Charakteristik gehörigen Stromstärke ab (natürlich ohne sich durchgebogen oder geglüht zu haben).

Blies ich Luft mit großer Geschwindigkeit durch das Glasrohr, in dem ein Bleidraht glühte, so hörte das Glühen (infolge der vergrößerten Wärmeverluste) auf, auch ging der Widerstand auf einen Wert zurück, der vor den Charakteristiksprung gehörte.

In Sauerstoff verliefen die Versuche wie in Luft, in Wasserstoff qualitativ wie im Stickstoff (veränderte Wärmekonstante!).

III. Versuch: Ich hatte in eine Glaskapillare flüssiges Blei aufgesogen und erstarren lassen. Ich nahm die Charakteristik des Bleifadens in der Kapillare auf und fand ganz analoge Verhältnisse wie beim freigespannten Bleifaden in seiner Oxydhaut: Bei einer etwas größeren Stromdichte als dort (geänderte Wärmeableitungsverhältnisse) zeigte sich der Sprung, gleichzeitig mit seinem Eintreten brach die Kapillare und drangen Tropfen flüssigen Bleies heraus. (Blei vergrößert beim Flüssigwerden sein Volumen).

Zusammenfassung.

Aus Versuch I läßt sich schließen, daß der Bleidraht beim Glühen eine Temperatur von



über 500° C hat (er beginnt gleichzeitig mit dem Platindraht zu glühen), aus der sprunghaften Widerstandserhöhung im Versuch II, daß er sich im flüssigen Zustand befindet. Die Erscheinung tritt nur ein, wenn sich eine, wenn auch sehr dünne, Oxydhaut ausbilden kann.

Es ergibt sich also die merkwürdige Tatsache, daß ein mehrere Zentimeter langer horizontal (oder auch vertikal) gespannter, bzw. schwach durchgebogener Bleifaden in flüssigem Zustand bestehen kann.

Der flüssige Bleidraht kann mit genügender Annäherung als vollkommen biegsamer Faden angesehen werden und hängt daher in Form einer Kettenlinie durch; seine einzelnen Teile sind im wesentlichen auf Zug beansprucht. Da die Oxydhaut äußerst dünn und ihre Zugfestigkeit dementsprechend gering ist, kann man nicht annehmen, daß sie gewissermaßen als Schlauch fungiert, der das flüssige Blei trägt, sondern man muß annehmen, daß es die Zugfestigkeit der Flüssigkeit ist, die sie zusammenhält. Die Oxydhaut hat nur die Aufgabe, wie ein Netzwerk eine Oberflächenänderung der Flüssigkeit zu verhindern. Damit stimmt auch, daß das Erkalten von flüssigen Drähten bei Kupfer nicht gelingt, dessen Oxyde beim Schmelzpunkt des Kupfers flüssig sind.

Graz, am 20. März 1926.

(Eingegangen 20. März 1926.)

Notiz zur hypothetischen Emanation des Kaliums.

Von B. Kracke.

Von Elster[1]), Geitel und Bergwitz[2]) wurden bei ihren Untersuchungen über die Radioaktivität des Kaliums in Vienenburg und Hedwigsburg Versuche angestellt, auf indirektem Wege durch Nachweis von radioaktiven Niederschlägen auf negativ geladenen Leitern eine Kaliumemanation nachzuweisen. In Vienenburg ergab sich eine schwache Strahlung, die die genannten Forscher jedoch auf Ra-Emanation der von außen zugeführten Wetter zurückführen konnten. Die Versuche von Bergwitz in Hedwigsburg verliefen durchaus negativ.

Es bot sich nun im Kalibergwerk Einigkeit zu Ehmen bei Fallersleben die äußerst seltene Gelegenheit, Grubengase zu untersuchen, die in großer Menge ausströmend, anscheinend von dicken Kalischichten umgeben waren. Die Ausbruchstelle des Bläsers befand sich nämlich in einem Chlorkaliumlager (Sylvin) auf der 750-m-Sohle der Grube. Die aus mehreren Bohrlöchern unter hohem Druck austretenden Gase wurden in einer Rohrleitung gesammelt und zu der 650-m-Sohle heraufgeleitet, von wo aus sie in den abführenden Wetterstrom gelangten. Am Ende der Rohrleitung traten pro Minute 0,5—1 m^3 Gas mit einer Geschwindigkeit von 92 m pro Minute aus. Die Gasanalyse, die mir freundlichst von der Leitung des Werkes zur Verfügung gestellt wurde, zeigte eine Zusammensetzung des Gasgemisches von 0,3 Proz. Kohlensäure, 1,7 Proz. Sauerstoff, 79,1 Proz. Methan und 18,9 Proz. Stickstoff. Der penetrante, üble Geruch des Gasgemisches ähnelte dem Geruch von Petroleum. Ausgehend von dem Gedanken, daß — ihre Existenz vorausgesetzt — sich eine Emanation des Kaliums in diesen großen Grubengasmengen zeigen müsse, wurde auf Anregung von Prof. Dr. Bergwitz derselbe indirekte Versuch wie in Vienenburg und Hedwigsburg angestellt. Ungefähr 10 m Bleidraht wurden mittels Hartgummiisolatoren in einen Holzrahmen von ca. 1 m Seitenlänge kreuz und quer gezogen und, nachdem vorher die normale Ionisation des Drahtes in der Ionisierungskammer eines Wulfschen Zweifadenelektrometers bestimmt war, mittels einer Hochspannungssäule unter Zwischenschaltung eines Braunschen Hochspannungselektrometers auf — 1700 Volt geladen. Der Rahmen wurde mittels einer Stange so vor die Ausflußöffnung des Gasrohres gehängt, daß das Gas an der ganzen Drahtfläche entlang streichen mußte. Nach Verlauf von einer Stunde wurde der Draht eingeholt und in die Ionisationskammer gebracht. Es ergab sich nicht die Spur einer Aktivität. Sodann wurde das Gas vor Ort direkt untersucht. Nach Bestimmung der normalen Ionisation wurde das Gas durch einen Trockenfilter mittels eines Handgebläses in den Ionisationsraum des Zweifadenelektrometers gepumpt. Nach einer Zirkulation von fünf Minuten zeigte sich noch immer absolute Konstanz der Ionisation. Sodann wurde noch ein Versuch ohne Trockenfilter angestellt und das Gas in derselben Weise durchgepumpt. Es zeigte sich auch jetzt nicht eine Spur von Aktivität. Die Empfindlichkeit der Apparatur hätte eine Ionisation von 5,7 Ionen pro cm^3 und sec noch erkennen lassen müssen. Man darf daher die angestellten Versuche dahin auslegen, daß es eine Emanation des Kaliums nicht gibt.

Braunschweig, Techn. Hochschule, den 15. März 1926.

(Eingegangen 23. März 1926.)

1) J. Elster u. H. Geitel, Die Radioaktivität d. Kaliums u. Rubidiums. Jahrbuch d. Radioakt. u. Elektr. 10, 323, 1913.

2) K. Bergwitz, Beiträge zur Kenntnis der γ-Strahlung d. Erdkörpers. Elster-Geitel-Festschrift.



Über den Streueffekt der γ-Strahlen in Wasser und den Ursprung der durchdringenden Strahlung im Meeresniveau.

Von G. Hoffmann.

Als ich im vergangenen Sommer an Absorptionsmessungen der durchdringenden Strahlung im Meeresniveau mit sehr starken Bleipanzerungen heranging, sah ich ganz wider Erwarten, daß die Steigerung der Panzerungsstärke von 12 auf 32 cm nur noch eine sehr geringe an der Grenze der Meßgenauigkeit liegende Verringerung der Ionisation ergab, während nach den üblichen Annahmen über das Absorptionsvermögen der Höhenstrahlung mit einem beträchtlichen Effekt zu rechnen war. Ich folgerte aus meinen Resultaten, daß die Intensität der Höhenstrahlung im Meeresniveau mindestens 8 mal kleiner ist als angenommen. Hierüber wurde im vergangenen Herbst auf der Danziger Physiker-Tagung ein vorläufiger Bericht gegeben[1]); die ausführliche Publikation wird in diesen Wochen abgeschlossen. Die Durchführung der endgültigen Messungen hat sich dadurch verzögert, daß ich die Werte der den verschiedenen Panzerungsstärken entsprechenden Ionisationen möglichst exakt ermitteln wollte, um in der Frage eventuell vorhandener Resteffekte von sehr harter Strahlung, die für das ganze Problem von großer Bedeutung sind, die vorliegende komplizierte Apparatur völlig auszunutzen. Wesentliche Änderung der Resultate ist nicht eingetreten. In der Zwischenzeit ist eine Arbeit von Běhounek[2]) erschienen, der durch Messung mit Blei meine Resultate bestätigte, während eine Arbeit von Myssowsky u. Tuwim[3]) bei Versenkung von einem Kolhörsterschen Höhenstrahlungsapparat im Onegasee wieder das Vorhandensein einer Strahlung mit sehr hohem Durchdringungsvermögen in gut meßbarer Stärke auch im Meeresniveau konstatiert.

In dem Danziger Vortrag versuchte ich, die Diskrepanz zwischen den Wasser- und Bleimessungen dadurch zu deuten, daß ich auf das verschiedene Verhalten von Stoffen verschiedenen Atomgewichtes gegen γ-Strahlung hinwies. Das Verhältnis von wahrer Absorption zu Comptonscher Streuabsorption ist für Blei etwa 1000 mal größer als für Wasser und Luft. Eine experimentelle Stütze für die quantitative Richtigkeit der hier nach den Arbeiten von Ahmad und Stoner zugrunde gelegten Formel bietet auch meine kürzlich erschienene Arbeit über den Compton-Effekt bei γ-Strahlen[1]).

Da mit der Seitenstreuung nach Compton eine Änderung der Wellenlänge verbunden ist, die eine Veränderung der Absorption bewirkt, so ist theoretisch kaum zu übersehen, wie sich in einem unendlich ausgedehnten Medium das Nebeneinander von Streuung und Absorption für das Gesamtdurchdringungsvermögen auswirkt. Bisher hatte man einfach den durch Emanationsmessungen bestimmten *Ra*-Gehalt des Wassers zugrunde gelegt, der in normalen Seen und Flüssen keine besonderen Schwankungen zeigt, und daraus unter Einsetzung des Gesamtabsorptions-Koeffizienten die durch den *Ra*-Gehalt bedingte γ-Strahlenintensität im Wasser berechnet. Sie ergab sich zu rund $0{,}05\, I \cdot \left(\frac{\text{Ionen}}{\text{ccm sec}}\right)$, kam also gegen die beobachtete Änderung der Restionisation von $1\, I$ und mehr bei Beobachtung der Absorption der Höhenstrahlung kaum in Frage. Wasser war danach als Schirmsubstanz durchaus einwandfrei. Überwog aber beim Durchgang von γ-Strahlen durch Wasser die Streuung, so daß in ausgedehnten Wassermassen sehr wesentliche Teile der Energie aus dem direkten Strahl auf Umwegen doch in die Ionisationskammer gelangen konnten, so war meine Vermutung, daß der *Ra*-Gehalt des Wassers die Messungen wesentlich beeinflussen könnte, nicht von der Hand zu weisen.

Dieses Problem der Strahlungsintensität in einer gleichmäßig *Ra*-haltigen Wassermasse läßt sich experimentell dadurch anfassen, daß man eine am besten kugelförmige Ionisationskammer inmitten einer genügend großen Wassermenge aus variabler Entfernung mit einem auch im Wasser befindlichen *Ra*-Präparat bestrahlt. Kennt man so die Wirkung einer punktförmigen Strahlungsquelle in einer allseitigen Wassermasse, so kann man durch Integration über die Kugel daraus die Wirkung einer gleichmäßigen Verteilung ableiten. Im Interesse einer einfachen Apparatur habe ich mit der in Fig. 1 skizzierten Anordnung Versuche gemacht. Die zylindrische Ionisationskammer von 27 Liter Inhalt (Messingblech, Boden 3 mm, Seitenwand 2,5 mm Dicke, Kohlensäurefüllung von Normaldruck) trägt oben in Kopfstellung ein Wulfsches Zweifaden-Elektrometer (*W*; Ablesemikroskop um 90⁰ geknickt). Der Apparat ist durch einen Autoschlauch (*A*) zum stabilen Schwimmen gebracht und taucht je nach Einstellung und Beschwerung (*G*) verschieden tief ins Wasser ein. Mit der Kammer ist in einstellbarer Entfernung ein Träger für ein *Ra*-Präparat ver-

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **26**, 669, 1925.
2) F. Běhounek, Physik. Zeitschr. **27**, 8, 1926.
3) L. Myssowsky u. L. Tuwim, Zeitschr. f. Phys. **35**, 299, 1925.

1) G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys. **36**, 251, 1926.



Tabelle I.

1	2	3	4	5	6	7	8
d	J_{H_2O}	$r^2 \cdot J_{H_2O} \cdot 10^{-3}$		J_{Luft}	$e^{-\mu d} \cdot J_L$	$r^2 \cdot e^{-\mu d} J_L \cdot 10^{-3}$	
5	353	221		386	316	198	
15	152	186		228	126	154	
25	73	149	785	151	55	112	607
35	40,8	123	64 Proz.	112	27,6	83	82,5 Proz.
45	25,1	106		85	14,2	60	
55	15,8	89,0		67,3	7,4	41,5	
65	10,4	75,2		54,9	3,8	27,5	
75	7,05	63,5	320	43,6	2,18	19,6	110
85	4,70	51,8	26 Proz.	35,5	1,17	13,0	15,0 Proz.
95	3,09	40,7		29,4	0,66	8,7	
105	2,04	31,8		25,7	0,38	5,90	
115	1,38	25,2		22,4	0,22	4,04	
125	0,91	19,1	102	19,0	0,129	2,70	15,6
135	0,61	14,8	8 Proz.	16,6	0,074	1,77	2,1 Proz.
145	0,41	11,2		14,8	0,043	1,20	
155	0,27	8,3		13,1	0,026	0,80	
165	0,18	6,2		11,7	0,016	0,54	
175	0,12	4,6	25	10,7	0,009	0,36	2,1
185	0,08	3,4	2,0 Proz.	9,7	0,006	0,24	0,3 Proz.
195	0,06	2,7		9,0	0,004	0,17	

mit Streustrahlung: 1232 ohne Streustrahlung: 735

bunden. Die Messungen wurden im Universitätsschwimmbade ausgeführt, das eine Wassertiefe

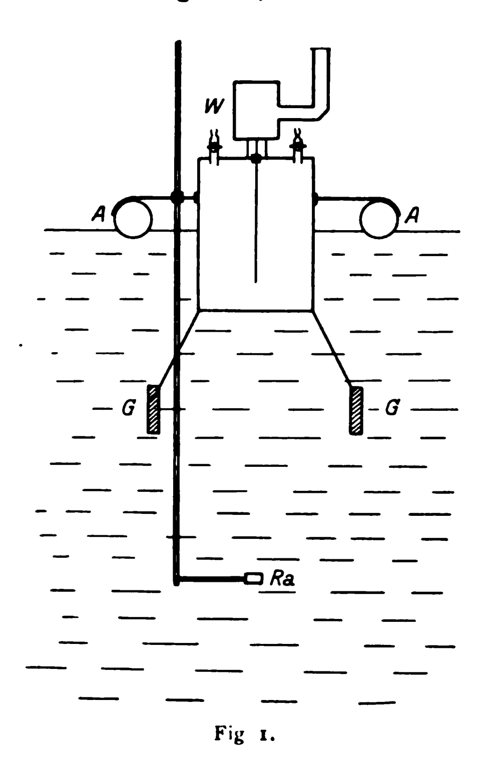


Fig 1.

von 3 m besitzt. Trotzdem die Wassermassen nicht allseitig das auch nicht kugelige Gefäß umgaben, glaube ich, daß die im folgenden angegebenen Meßdaten ausreichen, um im wesentlichen die Frage nach der Streuabsorption, soweit sie für das vorliegende Problem von Bedeutung ist, aufzuklären. Da es sich stets um bequem meßbare Effekte handelte, so konnten die Beobachtungen mit jeder gewünschten Genauigkeit durchgeführt werden. Zur Verfügung standen ein von der Reichsanstalt geeichtes *Ra*-Präparat von 0,936 mg *Ra* und zwei andere Präparate von je etwa 15 mg, so daß durch passende Verwendung dieser Präparate die Geschwindigkeit der Fadenbewegung im Wulfschen Elektrometer stets in meßtechnisch günstigen Grenzen lag. Die Beobachtungspunkte verschiedener Meßreihen konnten zu gut zusammenschließenden Kurven vereinigt werden, aus deren Verlauf die Zahlentabelle I entnommen wurde.

Befindet sich das *Ra*-Präparat im Abstand d (cm) unterhalb des Gefäßbodens im Wasser, so wird die Ionisation I_{H_2O} (Spalte 2) beobachtet (Einheit für Spalte 2: Skalenteile pro Minute, alle Beobachtungen reduziert auf Normalpräparat 0,936 mg). Spalte 3 enthält die Werte von 2 mit dem Quadrat des Abstandes r von der Gefäßmitte multipliziert ($r = d + 20$). Die Zahlen von Spalte 3 bilden ein Maß für die Wirkung einzelner *Ra*-haltiger Wasserschichten von 10 cm Dicke, in Spalte 4 sind die Zahlen von 3 gruppenweise zusammengefaßt und dadurch Verhältniszahlen für die Wirkung von Wasserschichten von je $^1/_2$ m Dicke

gewonnen. Für einen 2 m dicken Wassermantel ist die Summe gebildet und davon die Prozentwirkung der einzelnen Schichten berechnet. Zum Vergleich mit dieser beobachteten Wirkung von Radium in Wasser sind in dem zweiten Teil der Tabelle Zahlen zusammengestellt, die in folgender Weise gewonnen sind: Die Wirkung

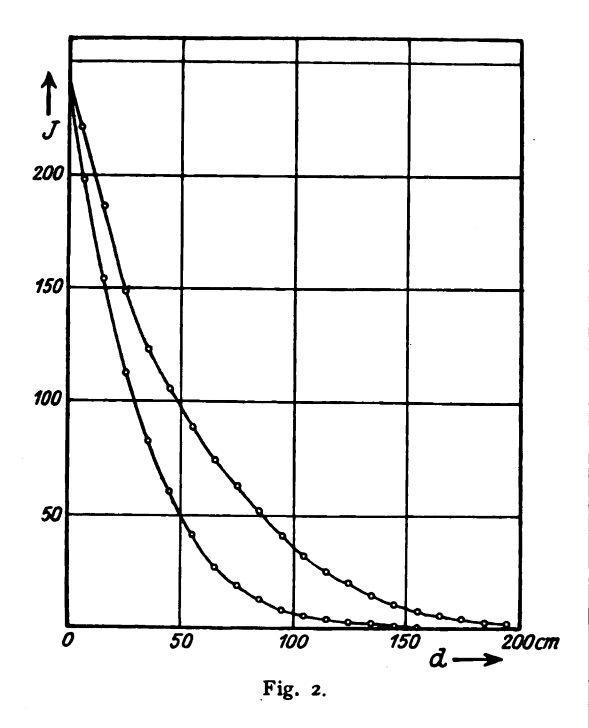


Fig. 2.

des *Ra*-Präparates, wenn es sich in Entfernung d unterhalb des Gefäßbodens in Luft befindet, enthält Spalte 5. Bei der Ausführung dieser Messungen war das Gefäß in einem hohen Zimmer etwa 3 m über dem Fußboden aufgehängt. In Spalte 6 sind die Zahlen von 5 mit einem Absorptionsfaktor multipliziert. Für μ ist der Wert 0,040 cm^{-1} eingesetzt, den man als Gesamtabsorptionskoeffizient in Wasser für γ-Strahlen von *RaC* aus den Angaben der Literatur als richtig annehmen kann. Die Zahlen 6 müßten für die Ionisation beobachtet werden, wenn sich das Radium im Abstande d vom Boden des Gefäßes innerhalb einer Wasserkugel vom Radius d, die also das Gefäß gerade berührt, befinden würde und dieses Wasser reine Absorption und keine Streuung zeigen würde. Da die Wasserkugel das Gefäß nur in der Mitte berührt, so ist die Absorption noch sicher zu gering angesetzt. Die Zahlen 6 erscheinen in Spalte 7 mit r^2 multipliziert, deren Zahlenwerte in Parallele zu 4 in Spalte 8 zusammengefaßt sind. Die Summen für einen 2 m dicken Wassermantel zeigen, daß die Ionisation unter dem Einfluß der Streuung von 735 auf 1232, d. h. um 497 (gleich 68 Proz.) vermehrt ist. Die absolute Vermehrung ist am stärksten für die Wasserschicht zwischen 50 und 100 cm, die relative am stärksten für die größten Abstände, wo am Schluß der Tabelle die Streustrahlung die direkte Strahlung 16fach übertrifft. Die Zahlen der Spalten 3 und 7 sind in Fig. 2 veranschaulicht; die von den Kurven zusammen mit den Koordinatenachsen begrenzten Flächenstücke bilden ein Maß für die gesamte Ionisation mit und ohne Streuung.

Die Verhältnisse für kleine Abstände des *Ra*-Präparates werden durch Fig. 3 erläutert; hier sind direkt die für verschiedene Abstände des *Ra*-Präparates gemessenen Ionisationen aufgetragen. Die zugehörigen Messungen wurden so ausgeführt, daß das an der Zimmerdecke mit einem Rollenzug hängende Gefäß zusammen mit dem Radium auf und ab bewegt wurde und abwechselnd in Luft und in dem Wasser eines größeren Troges gemessen wurde. Es zeigte sich, daß für ganz kleine Abstände von wenigen

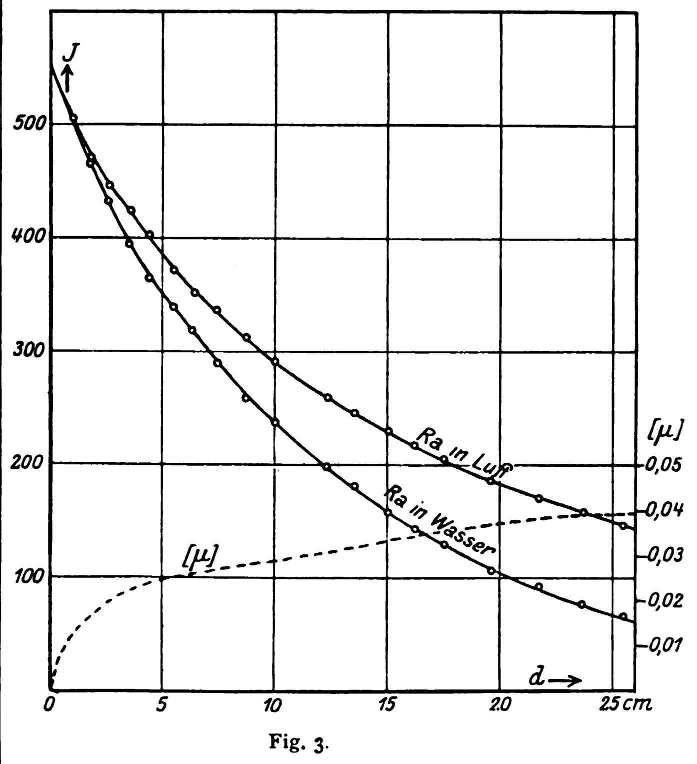


Fig. 3.

Zentimetern von der Gefäßwand kaum ein Einfluß des Wassers konstatiert werden konnte, so stark wurde die Absorption kompensiert durch die im Wasser entstehende Streustrahlung. Setzt man die Wasser- und Luftwerte in die Beziehung $I_{H_2O} = I_{\text{Luft}} \cdot e^{-\mu d}$, so kann man aus den Differenzen der Logarithmen der Luft- und Wasser-

messungen Werte für μ bestimmen. Man erhält so für

d	0	2	5	10	25 cm
μ	0	0,017	0,025	0,028	0,038

Doch ist hierbei zu berücksichtigen, daß die Ionisation eine Summenwirkung von Strahlen ist, die in verschiedenen Richtungen verschiedene Strecken im Wasser zurücklegen, und daß d nur für den Normalstrahl gilt. Für große Abstände wird dieser Einfluß immer kleiner. (μ) steigt von 0 bis zu etwa 0,040 an.

Bei der Verwertung der vorliegenden Messungen für die Beurteilung des Verhaltens einer unendlich ausgedehnten radioaktiven Wassermasse kann man im Zweifel sein, wie weit durch die Art der Versuchsanordnung das Resultat beeinträchtigt ist. Ich habe durch sehr verschieden tiefes Eintauchen des Gefäßes feststellen können, daß hierbei keine wesentliche Änderung der Strahlungsverhältnisse eintritt. Ebenso zeigten auch die Messungen in dem Wassertrog von 100 Litern gegenüber den Messungen im Schwimmbassin für den ersten Viertelmeter nur wenige Proz. Differenz. Das Schwimmbassin wird auch für die größeren Abstände im wesentlichen richtige Werte geben. Wir können also schließen, daß in einer ausgedehnten radiumhaltigen Wassermasse, die durch die γ-Strahlung bedingte Ionisation durch Streuung um etwa 70 Proz. vermehrt wird. Die Streuung stellt also bei der Beurteilung der Absorption in Wasser einen sehr zu beachtenden Faktor dar.

In der Anwendung auf die Höhenstrahlungsfrage würde aber auch die so verstärkte Wirkung des Radiumgehaltes des absorbierenden Wassers keinen ausschlaggebenden Einfluß haben, wenn die *Ra*-Gehaltsbestimmungen der Wassermassen sicher sind. Denn um diese Ionisierungsstärke von $1\,I\left(\frac{\text{Ionen}}{\text{ccm}\cdot\text{sec}}\right)$ in einem eingetauchten Gefäß zu erzeugen, müßte auch unter Wirkung der Streustrahlung ein *Ra*-Gehalt des Wassers von $6{,}0\cdot 10^{-13}\,\frac{g\,Ra}{\text{ccm}}$ vorhanden sein. Diese Zahl ergibt sich auf folgender Grundlage.

1. Bestimmung der Apparatkonstante: Im Abstand von 1,65 m von der Apparatmitte gab das Normalpräparat die Elektrometerbewegung von 14,8 Skt/Min, diesem Abstand entspricht nach der Formel $I = K\frac{m}{r^2}$ mit $K = 4{,}10^9$ die Ionisation von $138\,I$, folglich $1\,I = 0{,}107$ Skt/Min.

2. Ist *Ra* mit der Konzentration ϱ im Wasser verteilt, und bewirkt *Ra* innerhalb von Wasser in der Entfernung r die Ionisation I_{H_2O} (vgl. Tab. I, Spalte 3), so ist die Wirkung der *Ra*-haltigen Wassermasse gegeben durch

$$W = 4\pi\varrho\int_d^\infty r^2 I_{H_2O}\,dr.$$

Für das Integral ist die entsprechend der Tab. I, Spalte 4 berechnete Summe einzusetzen unter Berücksichtigung der Größe des *Ra*-Präparates.

Hieraus läßt sich dann die oben angegebene Konzentration ermitteln, die gerade die der Intensität $1\,I$ zugeordnete Elektrometerbewegung bewirkt.

Diese Konzentration entspricht einem Emanationsgehalt von 1,6 Mache-Einheiten, während die höchsten gemessenen Emanationswerte für Oberflächenwasser zu 0,3 M.E. angegeben werden [1]).

Die *Ra*-Gehaltsbestimmungen als gesichert angenommen, bleibt daher, um den Fehlbetrag zu decken, die Forderung der Existenz der Wirkung der Höhenstrahlung auch im Meeresniveau bestehen mit der von Hess vorgeschlagenen Modifikation [2]), daß die direkte Ionisationswirkung der Strahlung, die auch in Blei eindringt, klein ist, daß sie sich dagegen in Wasser in weichere Strahlung umsetzt. Diese Lösung des Dilemmas, die freilich sofort zu neuen experimentellen Fragestellungen Veranlassung gibt, scheint zunächst zu befriedigen. Die Sicherung der *Ra*-Messungen ist jedoch nicht so ganz einfach und Millikan [3]) z. B. hält aus diesem Grunde seine Beobachtungen in Pasadena nicht für einwandfrei. Diese Kontrollmessungen, die, wie Millikan in seinem Vortrage angibt, bei den jetzt vorliegenden neuen Beobachtungen mit Sorgfalt durchgeführt sind, harren noch der Publikation.

Der *Ra*-Gehalt des Wassers ist stets nach der Emanationsmethode bestimmt worden, bei der Frage der durchdringenden Strahlung handelt es sich um den γ-Strahleneffekt; eine Bestimmung des *Ra*-Gehaltes von Wasser nach der γ-Strahlenmethode würde mit meiner Höhenstrahlungsanordnung durchführbar und in Parallele mit Emanationsmessungen von Bedeutung sein. Ist die γ-Strahlenaktivität des normalen Wassers im Meeresniveau überwiegend veranlaßt durch Höhenstrahlung, im Sinne der Hess-Millikanschen Hypothese von dieser erregt, so muß sich bei Abdeckung eines Wasserquantums gegen Höhenstrahlungswirkung durch ein Bleidach eine Abnahme der γ-Strahlenaktivität nachweisen lassen. Da γ-Strahlung im Wasser vorwiegend aus der ersten $^1/_4$ m-Schicht

1) Vgl. Meyer-Schweidler, Radioaktivität 451, 1916.
2) F. V. Hess, Physik. Zeitschr. **27**, 159, 1926.
3) R. Millikan, Proc. Nat. Acad. of Science **12**, 48, 1926.

kommt, so ist dieser Versuch mit einigen Tonnen Blei durchaus ausführbar; dabei müßte dann auch der Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung in Blei zu ermitteln sein, das Wasser spielt dabei die Rolle eines Strahlentransformators.

Nach den Erfahrungen im Meeresniveau, daß hier der direkte Höhenstrahlungseffekt etwa nur 0,1 I beträgt, kann eine genauere Untersuchung der Strahlung nur in großen Höhen vorgenommen werden. Die Messungen, die Millikan im vergangenen Sommer mit einem Stabe von Mitarbeitern im amerikanischen Hochgebirge ausgeführt hat, haben ihn, der noch vor $1^1/_2$ Jahren die Strahlung durch die Umgebung bedingt sah[1]), zu den Anschauungen geführt, die von Hess, Kolhörster, Gockel und anderen entwickelt und geprüft worden sind. Sein Absorptionskoeffizient in Wasser ist fast identisch mit dem Ergebnis der Kolhörsterschen Messungen auf dem Jungfraujoch. Neu ist wesentlich nur die Betonung, daß die primäre harte Strahlung sekundär normale γ-Strahlung auslöst, ein Gedanke, der sich schon in den Arbeiten von Hess in den ersten Stadien der ganzen Ideenentwicklung findet, aber in seinen Konsequenzen damals noch nicht genügend herausgearbeitet war, und der jetzt auch von Hess[2]) für die Erklärung des verschiedenen Verhaltens von Wasser und Blei in den Vordergrund gestellt wird.

Meine Messungen über die Streustrahlung im Wasser lagen bereits vor, als ich durch freundliches Entgegenkommen der Redaktion der Physik. Zeitschr. den Korrekturabzug der Arbeit[3]) von Hess erhielt. Das Experiment, der beste Schiedsrichter, entscheidet, daß mein Hinweis auf die Streuabsorption in Wasser und Luft nicht unberechtigt war und daß ein erheblicher bisher nicht in Rechnung gesetzter Effekt hier vorliegt, daß aber seine Größe nicht ausreicht, um die Kluft zwischen dem emanationsmäßigen *Ra*-Gehalt und der Strahlungsintensität in Wasser zu überbrücken.

Ich möchte aber im Zusammenhang mit der Hessschen Arbeit betonen, daß der eventuelle *Ra*-Gehalt der Umgebung eine viel wichtigere Rolle spielt bei Absorptionsmessungen in Wasser durch Versenken der Apparatur in einen See, weil hier bei jeder neuen Messung andere Wasserschichten an den Apparat herangebracht werden, die durch ihren größeren oder kleineren *Ra*-Gehalt die Ionisation im Gefäß verändern können, wie ich dies schon in meinem Vortrage ausführte. Bei meinen Bleimessungen dagegen bleibt der Innenpanzer von 12 cm stets stehen, der *Ra*-Gehalt dieses Innenpanzers bedingt die Restionisation, kann hieraus berechnet werden und gibt einen konstanten Anteil. Die äußeren Panzerteile, die herumgebracht waren, um die Höhenstrahlung zu absorbieren, tatsächlich aber keine wesentliche Änderung gaben, können durch ihren *Ra*-Gehalt die Anordnung nicht beeinflussen, da die *Ra*-Strahlung nur zu ganz minimalen Mengen durch den 12-cm-Panzer hindurchdringt. Der *Ra*-Gehalt der Außenteile hätte wesentlich größer sein können, ohne irgendeinen Einfluß auszuüben, in Wirklichkeit waren Bleimengen gleicher Herkunft beliebig für die Panzerung verwandt, so daß die Nichtabnahme der Strahlung durch die Panzerung auf keine Weise durch *Ra*-Gehalt der Panzerung erklärt werden kann. Man müßte kurz gesagt „Höhenstrahlungs-Substanz" von geeigneter Konzentration im Panzerungsblei annehmen, die so durch ihre durchdringende Strahlung gerade die absorbierte Menge durch Emission ersetzt, um das Konstantbleiben der Strahlungsintensität trotz Panzerung zu erklären. Ich halte also meine Bleiabsorptionsmessungen für absolut zuverlässig.

Hess hält ferner unter Hinweis auf eigene, freilich nicht auf Wasser bezügliche Versuche die Bedenken, welche ich „gegen die übliche Berechnungsweise der ionisierenden Wirkung einer gleichmäßig in einem absorbierenden Medium verteilten radioaktiven Substanz aus ihrer Konzentration, der Eveschen Zahl und dem Absorptionskoeffizienten vorgebracht habe, für praktisch nicht zutreffend".

Dem ist gegenüber zu stellen, daß nach dem experimentellen Befund einer Abweichung von 70 Proz. der Einwand doch nicht so unberechtigt war.

Weiter bemerkt Hess, daß „meine Auffassung nicht erklären kann, warum die durchdringende Strahlung bei zunehmender Erhöhung über dem Erdboden erst abnimmt, von 2 km merklich, von 4 km sehr stark zunimmt" und daß „meine Auffassung, auch wenn sie zutreffen würde, kein Argument gegen die Existenz der Höhenstrahlung bilde, sondern nur die experimentelle Bestimmung ihres Absorptionskoeffizienten unsicher erscheinen lasse".

Hierzu ist zu erwidern: Ich habe in meinem Vortrage vermieden irgend etwas über die Vorgänge in großer Höhe zu äußern, ich habe mich auf eine sorgfältige Spezialmessung im Meeresniveau beschränkt und daraus Schlüsse auf das Absorptionsvermögen gezogen. Dieser Absorptionskoeffizient spielt freilich eine entscheidende Rolle für die Beurteilung des Charakters der Höhenstrahlung. Ist das anormal hohe Durchdringungsvermögen experimentell völlig ge-

1) R. Millikan, Physic. Rev. **23**, 778, 1924.
2) l. c.
3) Phys. Zeitschr. **27**, 159, 1926.

sichert, dann tritt die Strahlung damit aus dem Rahmen der gewöhnlichen Radioaktivität heraus; alle Erklärungsversuche über ihren Ursprung, die auf kosmischen radioaktiven Staub und ähnliches zurückgreifen, sind dann hinfällig, die Strahlung stellt ein Novum dar. Meine Messungen mit Blei zeigten in Übereinstimmung mit den älteren Millikanschen Beobachtungen das starke Überwiegen weicher Strahlung. Führen nun die neuen Millikanschen Messungen unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen bei genauer experimenteller Kontrolle der normalen Radioaktivität zwingend zu der Annahme einer außerterrestrischen Quelle einer Strahlung, die sich beim Auftreffen auf leichte Elemente in Strahlungen ähnlich der normalen γ-Strahlung umwandelt, beim Auftreffen auf schwere Elemente absorbiert wird, wodurch also gewissermaßen leichten Elementen eine Zusatzaktivität erteilt wird, so ist damit doch eine sehr wesentliche Verschiebung der ganzen Grundlagen der Höhenstrahlungsforschung eingetreten. Es wird weiterer experimenteller Forschung, die freilich nicht unbeträchtliche Mittel aufwenden muß, bedürfen, um in allen diesen Fragen sichere Klärung zu erzielen.

Am Schluß seiner Arbeit schlägt Hess für die „Höhenstrahlung" die internationale Bezeichnung „Ultra-γ-Strahlung" vor unter dem Vorbehalt, daß die Strahlung wirklich die Natur einer γ-Strahlung hat. Myssowsky u. Tuwim[1]) sprechen ebenfalls von der Möglichkeit, daß es sich etwa um schnell bewegte (Swannsche) Elektronen handeln könnte, und erwähnen hierüber in Aussicht genommene Versuche.

Auch ich hatte die Deutung der besonderen Natur der Höhenstrahlung durch schnelle Elektronen für einen möglichen Ausweg gehalten, als mir meine Messungen der Streustrahlung in Wasser zeigten, daß der Effekt nicht ausreicht, um die Verschiedenheit zu erklären, und habe folgenden Versuch ausgeführt, der eine wesentliche Verschärfung der Schweidlerschen[2]) Versuchsanordnung darstellt. In ein gut evakuiertes Messinggefäß wurde ein zylindrischer Bleiklotz von 9 cm Durchmesser und 8 cm Höhe auf Messingfüße mit Bernsteinspitzen isoliert aufgesetzt und mit meinem Elektrometer mit Kompensationseinrichtung verbunden. Nachdem der anfänglich relativ hohe Isolatorenstrom — Ausgleich elektrischer Ladungen innerhalb des Bernsteins, die von der Formgebung der Isolatoren herrühren — im Verlauf einiger Tage ziemlich abgeklungen war, wurde die Elektrometerbewegung registriert, indem abwechselnd das Gefäß mit 20 cm Blei außen zugedeckt war und ohne Bleiabdeckung. Es wurde keine Änderung des Stromes wahrgenommen, die größer war als $8\,\frac{EQ}{\text{sec}}$, auf den cm² Oberfläche des Bleiklotzes bezogen $0{,}12\,\frac{EQ}{\text{cm}^2\,\text{sec}}$. Die Annahme Swannscher Elektronen, die etwa das Durchdringungsvermögen der Höhenstrahlung hätten, wäre damit in gewisse Grenzen der Nachweisbarkeit eingeschlossen. Ich plane jedoch die Messungen noch mit einem besseren Vakuum fortzusetzen.

Haben die Elektronen freilich eine wesentlich höhere Durchschlagskraft — und diese Möglichkeit diskutiert Schweidler auch (l. c.) — dann mußte der Versuch negativ ausfallen, dann wäre aber kaum ein Zusammenhang mit der Höhenstrahlung zu konstruieren.

Běhounek meint am Schluß seiner Arbeit, es wäre gut, mit meiner empfindlichen Apparatur Messungen in größerer Höhe zu machen. Ich stimme dem zu; es handelt sich wesentlich um eine Frage der verfügbaren Mittel. Auch Millikan hat noch keine Richtungs- und Schwankungseffekte nachweisen können. Zur Untersuchung derartiger Richtungseffekte war meine Bleipanzerung im vergangenen Jahr beschafft. Bewährt sich die Hypothese der Umsetzung: Ultra-γ-Strahlung → γ-Strahlung in Wasser, so wäre eine Wassermasse, die an den Seiten durch genügend dicke Bleiwände gegen die harte Strahlung geschützt wäre, ein brauchbares Versuchsobjekt, um Richtung und Herkunft der Strahlung zu studieren. Vielleicht aber kommen die europäischen Versuche schon zu spät, denn das Millikansche Institut ist seit einem halben Jahr im Besitz meiner Elektrometeranordnung. Bei der großen allgemeinen Bedeutung der Frage — die Ideengänge von Nernst werden auch von Millikan aufgenommen — wäre aber auch auf die Gefahr von Parallelversuchen hin die Fortsetzung der Messungen in dem skizzierten Sinne von Bedeutung.

Zusammenfassung.

1. Beobachtungen über den Durchgang von γ-Strahlen von *RaC* durch ausgedehnte Wassermassen ergeben, daß bei Abständen oberhalb eines Meters die gestreute Intensität die Intensität des direkten Strahles um ein Vielfaches übertrifft, daß der Gesamteffekt der Streuung aber nur eine Steigerung der Ionisierung um etwa 70 Proz. bedingt.

2. Sind die *Ra*-Gehaltsbestimmungen des Wassers richtig, so muß zur Erklärung des

1) Myssowsky u. Tuwim, l. c.

2) E. Schweidler, Wien. Akad. Ber. Abt. IIa, 127, 1, 1918.



hohen Wertes der Strahlungsintensität im Wasser auch im Tieflande eine besondere Strahlungsquelle herangezogen werden.

3. Die Vorstellung von Hess und Millikan, daß die Ionisation durch sekundäre γ-Strahlen bedingt ist, die aus der Ultra-γ-Strahlung durch Comptonprozesse entsteht, scheint eine Erklärung für die Verschiedenheit der Absorption in Wasser und Blei zu geben. Die Annahme wird weiter experimentell zu prüfen sein.

4. Meine Absorptionsmessungen in Blei können durch *Ra*-Gehalt des Bleis nicht beeinträchtigt sein. Daher kann die Ultra-γ-Strahlung im Meeresniveau höchstens einen direkten Effekt von 0,1 I auslösen.

5. Die Annahme, daß eine Elektronenstrahlung vorliegt, wird durch eine vorläufige Versuchsanordnung geprüft.

6. Es wird die Möglichkeit, durch Kombination von Wasser- und Bleiabsorption Richtungseffekte nachzuweisen, diskutiert.

Für die Beschaffung des Ionisationsschwimmgefäßes usw. wurden Mittel des Kaiser-Wilhelm-Instituts verwandt, für die dem Direktorium auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Königsberg, I. Physikalisches Institut.

(Eingegangen 23. März 1926.)

BESPRECHUNGEN.

W. Eitel, Physikalisch-chemische Mineralogie und Petrologie. Die Fortschritte in den letzten 10 Jahren. Gr.-8°. VIII u. 174 S. m. 54 Fig. Dresden, Th. Steinkopff. 1925. M. 8.—.

Der eigentliche Inhalt des 174 Druckseiten umfassenden, 53 figürliche Darstellungen enthaltenden Buches wird durch den Untertitel „Die Fortschritte in den letzten zehn Jahren" näher präzisiert. Das Buch verfolgt als ein Beitrag auf einem Spezialgebiet der „Naturwissenschaftlichen Reihe" den Zweck einer Sammlung der im genannten Verlag erscheinenden „Wissenschaftlichen Forschungsberichte". Unter ausgiebiger Heranziehung der ausländischen, insbesondere der amerikanischen Literatur ist hier ein ungeheueres wissenschaftliches Material nicht nur zusammengetragen und gesichtet, sondern auch in lichtvoll systematischer Anordnung zusammengeschweißt.

Es hat sich immer deutlicher gezeigt, wie die Eigenart eines ganzen geologischen Vorganges sich sehr oft bis zu den feinbaulichen Zuständen, die in den beteiligten Stoffen herrschend waren oder noch sind, zurückverfolgen läßt. Hat man doch vielfach die Entstehung und Umprägung von Gesteinen sowie die Herausbildung und Weiterentwicklung von Mineral-lagerstätten im engeren Sinn nur als die naturnotwendigen Begleitumstände eines einheitlichen, großen geologischen Prozesses anzusehen. Diese unitaristische Auffassung scheint mir auch in der vorliegenden Schrift, schon was die Art der Anordnung des Stoffes anlangt, zum Ausdruck gebracht zu sein. Raumgitterfragen sind allerdings meist nur kurz berührt; deren eingehende Behandlung und damit wohl auch der rein kristallographische Teil soll nach dem Vorwort einer gesonderten Berichterstattung durch Herrn E. Schiebold vorbehalten sein.

Auch ist in der vorliegenden Arbeit, entsprechend der spezifischen Forschungsrichtung des Verfassers wie auch dem Titel des Buches, das Schwergewicht auf die Ergebnisse der rein physikalisch-chemischen Forschung gelegt. Gerade um deswillen aber erweist die Arbeit sich für den, der die unmittelbare Anwendbarkeit experimentell oder statistisch abgeleiteter Prinzipien auf das Naturgeschehen im Mineralreich zum Gegenstand seiner Studien macht, ebenso bedeutungsvoll und nützlich, wie sie andererseits für denjenigen, der beim Studium erdgeschichtlicher Phänomene sich nicht direkt experimenteller Untersuchungsmethoden zu bedienen pflegt, ein sehr willkommenes und dank seiner Übersichtlichkeit fast unentbehrliches Nachschlagewerk darstellt. Ist es doch dem Verfasser gelungen, meist nur mit ein paar knappen Sätzen, zum Teil sogar auch nur mit einigen wenigen prägnanten Worten gerade das Wesentliche, mit anderen Worten das, worauf es dem suchenden Leser im Einzelfalle hauptsächlich ankommen wird, aus den jeweils angezogenen Spezialarbeiten herauszuschälen. Dabei sei allerdings betont, daß alle wichtigeren hier einschlägigen physikalisch-chemischen Gesetze und Begriffe beim Leser als bekannt vorausgesetzt werden.

Im einzelnen sei nur einiges Wenige, vielleicht besonders Aktuelle hier angeführt, so aus dem allgemeinen Teil die Prinzipien der Gleichgewichtslehre mit den grundlegenden Vorstellungen über Fluidität und Oberflächenspannung, die elektrolytische Leitfähigkeit von Silikaten und deren Schmelzen, die magmatische Differentiation, ferner die kristallographisch und petrologisch gleich wichtigen Modifikationsänderungen, die kalorischen Eigenschaften mit dem vom Verfasser häufig herangezogenen Nernstschen Wärmetheorem, die einfachen und polynären Stoffsysteme künstlicher Schmelzen nebst den hier reichlich eingeflochtenen Erfahrungen über Mischkristallbildung und ähnliche Phänomene, schließlich die geophysikalisch und lagerstättenkundlich bedeutsamen Verteilungs- und Wanderungstendenzen der magmatischen Komponenten. Im speziellen Teil nimmt die Erörterung der Kieselsäuremineralien, hauptsächlich aber der polynären Mineralien, darunter vor allem der Feldspäte nebst ihren Vertretern, naturgemäß einen breiten Raum ein, während das Verhalten der leichtflüchtigen Bestandteile im Schmelzfluß bereits unmittelbar auf das Gebiet der Petrogenese wie auch der Lagerstättenlehre im engeren Sinn hinüberleitet. Die Mineralien vorwiegend monomikter sedimentärer Gesteine wie die Karbonate und Haloidsalze erfahren hier ihre eingehende Würdigung. Von den bei der Verwitterung sich abspielenden Vorgängen und verwandten Prozessen vorwiegend kolloidchemischer Natur handelt ein reichlich zusammengetragenes Forschungsmaterial. In den Abschnitten über Gesteinsmetamorphose lenkt der Verfasser die Aufmerksamkeit unter anderem auf einige besonders auffällige, im Streit der Meinungen befindliche Er-

scheinungen und gibt in Anbetracht der das ganze Werk charakterisierenden Gedrängtheit der Darstellung ausreichende Hinweise auf die moderne Lehre des Gesteinsgefüges. Wenn unter den neueren umfassenden Arbeiten das sedimentpetrographisch sehr beachtenswerte Werk Terzaghis über „Erdbaumechanik auf bodenphysikalischer Grundlage" noch unerwähnt geblieben ist, so mag dies damit in Zusammenhang stehen, daß vom Verfasser in seinem Vorwort vom Juli 1925 das Erscheinen eines Sonderheftes über die Entwicklung der speziellen physikalisch-chemischen Petrographie im vergangenen Jahrzehnt angekündigt wird.

E. Christa.

E. Strömgren, Die Hauptprobleme der modernen Astronomie. Aus dem Schwedischen übersetzt von W. E. Bernheimer. 8⁰. 106 S. mit 31 Abbildungen. Berlin, J. Springer. 1925. M. 4.80.

Neben den verschiedenen Zweigen der Astrophysik werden auch Astrometrie und Himmelsmechanik in zwei ausführlichen Kapiteln behandelt. Gerade das letztere Kapitel gibt eine ausgezeichnete Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Probleme der Himmelsmechanik, an denen der Verf. selbst vielfach führend mitgearbeitet hat.

A. Kopff.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1926.

Universität Wien. **Jäger**: Wärme, 5; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Meyer**: Experimentalphysik, 5, Demonstrationsergänzung, 1 *g*; Anleitung für wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Radioaktives Praktikum (mit Przibram), 3; Besprechungen neuerer Arbeiten, 1 *g*. — **Ehrenhaft**: Experimentalphysik II, 5; Seminar: Grundlagen der modernen Röntgentechnik, mit Demonstrationen, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. — **Haschek**: Physikalisches Praktikum, 6, für Vorgeschrittene, 12. — **Thirring**: Relativitätstheorie, 5. — **Kottler**: Kinetische Theorie der Materie, 5. — **Przibram**: Radioaktivität (Fortsetzung), 3. — **Haas**: Die Welt der Atome, 1. — **Hauer**: Elektromedizinische Apparate und ihre physikalischen Grundlagen, 1; Anleitung zu Arbeiten auf dem Gebiete der medizinischen Physik. — **Sirk**: Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften (Fortsetzung), 2, Übungen, 1; Vektoranalysis, 1. — **Flamm**: Elektrizität und Gravitation, 1. — **Smekal**: Molekulartheorie der Festigkeit, 3; Partielle Differentialgleichungen der Physik II, 3; Physikalisches Praktikum, 6. — **Konstantinowsky**: Neuere physikalische Untersuchungen über die Physiologie des Ohres II, 1. — **Ettenreich**: Ausgewählte Kapitel aus dem Gebiete der hochfrequenten Schwingungen, 2. — **Kirsch**: Über Atomzertrümmerung, 2. —

Technische Hochschule Wien. **Mache**: Physik, 3; Ausgewählte Kapitel der Physik, 2; Spezialvorlesungen aus Physik, 2; Physikalisches Praktikum I, 8, II, 4. — **Flamm**: Physik, 5; Elektrizität, 3. — **Aigner**: Physik, 3. — **Smekal**: Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3; Physikalisches Praktikum 4; Molekulartheorie der Festigkeit, 3. —

Universität Würzburg. **Harms**: Einführung in die theoretische Physik, 2; Theoretische Physik IV: Thermodynamik, 3, Übungen, *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, tägl. — **Wagner**: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum, 6, für Pharmazeuten und Mediziner, 3; Praktikum für Fortgeschrittene, halbtägig; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **Glaser**: Technische Physik: Metallographie, 4, Übungen, 3; Relativitätstheorie, 1 *g*; Anleitung zur Ausführung selbständiger Arbeiten, tägl.; Besprechung aus physikalischen Sondergebieten, sowie Exkursionen. —

Universität Zürich. **E. Meyer**: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 5, Ergänzungen, 1; Seminar (mit Bär), 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Schrödinger), 2 *g*; Physikalisches Praktikum, für Anfänger, 3½, für Vorgerücktere, halbtägig; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Schrödinger**; Theorie der Elektrizität: Nichtstationäre Felder und Elektronentheorie, 5, Proseminar, 1; Seminar für theoretische Physik, 14tägig, 2; Ausgewählte Kapitel der Atomtheorie, 2. — **Ratnowsky**: Philosophische Grundlagen der exakten Naturwissenschaft, 1. — **Bär**: Elektrizitätsleitung in Gasen 1; Radiologisches Praktikum, 4. —

Technische Hochschule Zürich. **Debye**: Physik: Thermodynamik, Optik, 4, Repetitorium, 1; Quantentheorie der Serienspektren, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik. 8, 12, 24; Physikalisches Praktikum, für Anfänger (mit Scherrer und Tank), 4, 6, 8; Physikalisches Kolloquium (mit Scherrer und Tank), 2. — **Scherrer**: Experimentalphysik I, 4, Repetitorium, 1; Röntgenstrahlen, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12, 24. — **Tank**: Physik II, 3, Übungen, 2; Optik, 2; Ausgewählte Kapitel der praktischen Physik, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12, 24. — **Amberg**: Didaktik des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts auf der Mittelschule, 2. — **Dällenbach**: Die Grundlagen der Vakuumtechnik, 1 *g*. — **Hückel**: Adsorptionserscheinungen, 2. — **Kienast**: Potentialtheorie, 2. — **de Quervain**: Ausgewählte Kapitel der Geophysik: Seismologie, 1. —

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Rostock Dr. H. Ulich für physikalische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent für Physik an der Universität Königsberg Dr. Erich Kretschmann zum a. o. Professor ebenda, der Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. K. Hugo Bauer zum ord. Professor für pharmazeutische Chemie an der Universität Leipzig, Dr. Ing. Erwin Marx in Hermsdorf zum ord. Professor der theoretischen Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Braunschweig, der Privatdozent an der Universität München Professor Dr. Eduard Rüchardt zum a. o. Professor für Experimentalphysik (als Nachfolger von L. Graetz) mit Lehrauftrag für höhere Ergänzungen zur Experimentalphysik mit besonderer Berücksichtigung der neu erschlossenen Gebiete, der Privatdozent für Astronomie an der Universität München a. o. Professor Dr. Ernst Zinner zum Direktor der Remeis-Sternwarte in Bamberg, der Privatdozent an der Universität München Dr. Hans Heinrich Schlubach zum a. o. Professor für organische Chemie an der Universität Hamburg, der ord. Professor an der Universität Berlin und Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie in Berlin-Dahlem Dr. Alfred Stock zum ord. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, der Dozent für chemische Warenkunde an der Technischen Hochschule München Dr. Otto Lange zum Geschäftsführer der Kurt-Goldschmidt-Stelle für Chemie und Wirtschaft in Berlin.

Gestorben: Der ord. Professor der anorganischen Chemie der Technischen Hochschule München Geh. Hofrat Dr. Karl Theodor Lintner.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye,** Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 48, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 10. | Ausgegeben am 15. Mai 1926. No. 710. Printed in Germany. | 27. Jahrgang.

INHALT:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 10. 15. Mai 1926. Redaktionsschluß für No. 12 am 5. Juni 1926. 27. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Ionenladungen in chemischen Verbindungen von tetraedrischer Kristallstruktur.

Von K. F. Niessen.

Die von H. Grimm und A. Sommerfeld vorgeschlagene Viererschalentheorie geht von einer anderen Vorstellung über Verbindungen von elektropositiven und elektronegativen Elementen aus als die frühere Achterschalentheorie, nach der immer eines der Elemente bis zum vorhergehenden Edelgas abgebaut und das andere zur nächsten Edelgaskonfiguration aufgebaut wird.

In jener Theorie wird angenommen, daß die verbundenen Elemente nicht als isolierte Ionen vorliegen, sondern nach Art der C-Atome im Diamanten verknüpft sind. Den Bindungsvorgang denkt man sich zweckmäßig so vorgenommen, daß beide Elemente zunächst zur vorhergehenden Edelgaskonfiguration abgebaut und dann mit Hilfe ihrer Valenzelektronen diamantartig verknüpft werden.

Betrachten wir also Verbindungen zweier Elemente vom Typus MX, die im periodischen System gleich weit von der IV. Vertikalreihe (genauer gesagt von den Elementen C, Si, Ge, Sn, Pb) abstehen, d. h. Verbindungen, die man symbolisch darstellen kann durch

$$(\mathrm{I\ VII}),\quad (\mathrm{II\ VI}),\quad (\mathrm{III\ V}), \qquad (1)$$

wo die römischen Ziffern Elemente aus der entsprechenden Spalte des periodischen Systems bedeuten, so werden bei dem Abbau 8 Elektronen frei, während die Atomreste alle positiv geladen und mit I^{+}, $\mathrm{VII}^{+++++++}$, II^{++}, usw. zu bezeichnen sind.

Zeigt nun die Röntgenaufnahme einer solchen Verbindung, daß sie tetraedrische Atomanordnung, d. h. Diamant- oder Wurtzitstruktur besitzt, so können wir versuchsweise diese acht losgerissenen Elektronen die positiven Atomreste in ähnlicher Weise umkreisen lassen wie die Valenzelektronen im Diamantgitter.

Nach der ursprünglichen Bohrschen Theorie[1]) des periodischen Systems laufen nun die vier Valenzelektronen des C in 2_1-Bahnen, und zwar so, daß die Normalen der Bahnebenen nach den Eckpunkten eines Tetraeders weisen. Da das C-Atom sehr stabil ist, so muß auch diese Ellipsenkonfiguration stabil sein, d. h. die 4 Elektronen dürfen sich gegenseitig nicht viel beeinflussen. Wir stellen uns die Verbindung zweier C-Atome so vor, daß eine Ellipse des einen Atoms mit einer solchen eines anderen zusammenfällt, wobei sie von zwei Elektronen durchlaufen wird; die Größe dieser gemeinsamen Ellipse ist dabei natürlich verschieden von der ursprünglichen 2_1-Bahn im einzelnen C-Atom. Auch hier nehmen wir an, daß die gegenseitige Beeinflussung dieser Elektronen in erster Näherung vernachlässigt werden darf. Im Diamantgitter steht nun jeder C-Rest im Mittelpunkt eines Tetraeders, dessen Eckpunkte von gleichen Atomresten gebildet werden. Die Bindung geschieht in der geschilderten Weise, so daß also jeder Atomrest von $4 \times 2 = 8$ Elek-

1) Die neuere Entwicklung (Main Smith, Stoner) hat gezeigt, daß spektroskopisch, d. h. im isolierten Atom, nicht vier äquivalente 2_1-Bahnen, sondern zwei 2_1- und zwei 2_2-Bahnen vorhanden sein müssen. Wir werden im folgenden annehmen, daß im Kristallgefüge die Bahnen trotzdem äquivalent sind.

tronen „besucht" wird[1]). Da sich diese aber ebenso lange bei dem fraglichen C-Rest wie bei einem benachbarten aufhalten, läuft es praktisch darauf hinaus, daß jeder C-Rest im Durchschnitt 4 Elektronen um sich gelagert hat und scheinbar das C-Atom unverletzt geblieben ist.

Bei den im folgenden in Frage kommenden chemischen Verbindungen liegen die Atomreste ebenfalls tetraedrisch zueinander. In BeO z. B., das zum Typ (II VI) gehört, nehmen wir an, daß jedes Be^{++} tetraedrisch von vier O^{++++++} und jedes O^{++++++} tetraedrisch von vier Be^{++} umgeben ist. Auch hier soll die Bindung dieselbe sein wie beim Diamantgitter. Nimmt man zunächst an, daß sich im Mittel die Bindungselektronen ebenso lange bei den Atomresten der einen wie der anderen Art aufhalten, so sieht man leicht, daß sich durch Überlagerung der Elektronenwolke über die positiven Atomreste effektiv die Verbindungen

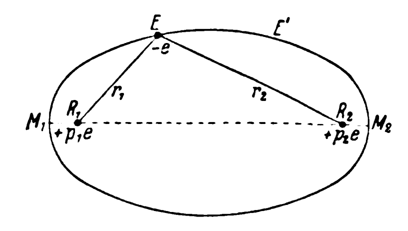
$$(\mathrm{I}^{---}\ \mathrm{VII}^{+++}),\ (\mathrm{II}^{--}\ \mathrm{VI}^{++}),\ (\mathrm{III}^{-}\ \mathrm{V}^{+}) \quad (2)$$

ergeben würden.

Man bemerkt, daß nach der „Viererschalentheorie" die Ionenladungen desto stärker ausfallen, je weiter die Elemente von der Spalte des Kohlenstoffes entfernt sind, während in der „Achterschalentheorie" das Entgegengesetzte der Fall war. Auch das Vorzeichen war dort anders als hier. Auf Anregung von Herrn Professor Sommerfeld habe ich nun untersucht, inwieweit die obige Annahme über die im Mittel gleiche Verteilung der Elektronen auf ungleich geladene Atomreste berechtigt ist.

§ 1. Mathematische Formulierung des Problems.

Betrachten wir ein Elektron, das in einer Ellipse um die Ladungen $+p_1e$ und $+p_2e$ in den Focis R_1, R_2, (Fig. 1) herumläuft.



Da $+p_1e$ bzw. $+p_2e$ die Restladung eines Elementes aus der 1., 2., 3. bzw. 7., 6., 5. Spalte des periodischen Systems darstellen soll, ist:

$$p_1 < 4, \quad p_2 > 4$$

und es gilt

$$p_1 + p_2 = 8.$$

Nun kann man leicht mit Hilfe eines Theorems von Bonnet[1]) nachweisen, daß das Elektron länger auf der linken als auf der rechten Hälfte der Ellipse verweilt.

Dieses Theorem lautet:

Kann eine Bahn unter der Wirkung zweier verschiedener Ursachen einzeln durchlaufen werden, das eine Mal mit einer Geschwindigkeit v_1 in einem beliebigen Punkt der Bahn, das andere Mal mit einer Geschwindigkeit v_2 in demselben Punkt, so kann sie auch unter der gleichzeitigen Wirkung beider Ursachen durchlaufen werden, aber dann mit einer Geschwindigkeit v in dem fraglichen Punkte, die durch die Gleichung

$$v^2 = v_1^2 + v_2^2$$

bestimmt wird.

Da jeder der beiden Atomreste in einem Brennpunkt steht, kann das Elektron die Ellipse sowohl unter der bloßen Anziehung der Ladung $+p_1e$ wie unter der Anziehung von $+p_2e$ durchlaufen.

Nennen wir die entsprechenden Geschwindigkeiten in einem Punkte E auf der linken Hälfte v_1 und v_2, so gilt demnach:

$$\left.\begin{aligned} {}^1/_2\, m v_1^2 - \frac{p_1 e^2}{r_1} &= A_1, \\ {}^1/_2\, m v_2^2 - \frac{p_2 e^2}{r^2} &= A_2, \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

wobei m die Masse des Elektrons, r_1 und r_2 die Abstände des Elektrons vom linken bzw. rechten Focus, A_1 und A_2 die Energiekonstanten der Teilbewegungen bedeuten.

Für die wirkliche Geschwindigkeit v_E in E (Figur) gilt also:

$${}^1/_2\, m v_E^2 = A_1 + A_2 + \frac{p_1 e^2}{r_1} + \frac{p_2 e^2}{r_2}, \quad (3\,\mathrm{a})$$

$$\text{mit } r_1 < r_2.$$

Ist E' der in bezug auf E symmetrisch gelegene Punkt, so ist für diesen r_2 der Abstand von p_1e und r_1 der Abstand von p_2e.

Infolgedessen gilt:

$${}^1/_2\, m v_{E'}^2 = A_1 + A_2 + \frac{p_1 e^2}{r_2} + \frac{p_2 e^2}{r_1} \quad (3\,\mathrm{b})$$

und daraus:

$${}^1/_2\, m (v_E^2 - v_{E'}^2) = e^2 (p_1 - p_2) \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right). \quad (3\,\mathrm{c})$$

Nun war $p_1 < p_2$ und $r_1 < r_2$, so daß wir bekommen

$$v_E < v_{E'}.$$

1) Von einem eventuellen Eintauchen dieser Elektronen in die Atomreste, das zu einer Verzerrung der Ellipse führen würde, soll hier und im folgenden abgesehen werden.

1) Vgl. etwa Whittaker, Analytical Dynamics of a Particle, pag. 94.



Das Elektron durchläuft also die linke Hälfte der Ellipse langsamer als die rechte, d. h. es befindet sich länger bei dem Atomrest, von dem es weniger angezogen wird.

Dies hat eine Änderung der in (2) berechneten Ionenladungen zur Folge.

Teilen wir nämlich von jedem Elektron dem schwächer geladenen Atomrest $(+p_1 e)$ die Ladung

$$L_1 = -e\,(1/2 + \varepsilon)$$

zu, wo $0 < \varepsilon < 1/2$ und deshalb dem stärker geladenen die Ladung

$$L_2 = -e\,(1/2 - \varepsilon),$$

so tritt in der chemischen Verbindung das Element aus der p_1^{ten} bzw. p_2^{ten} Spalte des periodischen Systems auf als Ion mit der Ladung:

$$\left.\begin{aligned} &+p_1 e - 8e\,(1/2 + \varepsilon) = \\ &-e\,(4 - p_1 + 8\,\varepsilon). \end{aligned}\right\} \quad (4\text{a})$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} &+p_2 e - 8e\,(1/2 - \varepsilon) = \\ &+e\,(p_2 - 4 + 8\,\varepsilon) \end{aligned}\right\} \quad (4\text{b})$$

Nun folgt aus

$$p_1 + p_2 = 8:$$
$$4 - p_1 = p_2 - 4,$$

d. h., daß die Ionen entgegengesetzt gleich geladen sind. Ihre Ladung weicht aber im absoluten Wert um den Betrag $8\,\varepsilon e$ von der in (2) angegebenen ab.

Es handelt sich nun darum, ε quantitativ zu bestimmen.

Dazu kann man verschiedene Wege einschlagen. Man könnte z. B. das Elektron in zwei Teile L_1 und L_2 zerlegen nach dem Verteilungsgesetz:

$$L_1 : L_2 = T_1 : T_2,$$

wobei T_1 und T_2 die Zeiten darstellen, die das Elektron zum Durchlaufen der linken bzw. rechten Hälfte der Ellipse braucht.

Dieses Verfahren eignet sich aber nicht für die Rechnung, da man dann auf „unvollständige" elliptische Integralen dritter Art stößt.

Eine andere Verteilungsweise, die ebenso plausibel und mathematisch eleganter ist, gründet sich auf folgender Überlegung:

Befindet sich das Elektron in einem Bahnelement bei $E\,(r_1, r_2)$, so wollen wir es umgekehrt proportional den Fahrstrahlen r_1 und r_2 über die Atomreste R_1, R_2 verteilen.

Diese Teile:

$$l_1 = -e\,\frac{r_2}{r_1 + r_2},$$

$$l_2 = -e\,\frac{r_1}{r_1 + r_2}$$

werden natürlich in jedem Punkte der Ellipse wieder andere sein, so daß wir, um die effektiven Ladungen L_1 und L_2 zu erhalten, das Zeitmittel über l_1 und l_2 bilden müssen.

Da $r_1 + r_2$ während der Bewegung konstant (gleich der großen Achse 2ξ der Ellipse) ist, können wir schreiben:

$$L_1 = \overline{l_1} = \frac{-e}{2\xi}\,\overline{r_2} = -\frac{e\,\overline{r_2}}{\overline{r_1} + \overline{r_2}} = -e\left[1/2 + \frac{\overline{r_2} - \overline{r_1}}{2\,(\overline{r_1} + \overline{r_2})}\right],$$

$$L_2 = \overline{l_2} = \frac{-e}{2\xi}\,\overline{r_1} = -\frac{e\,\overline{r_1}}{\overline{r_1} + \overline{r_2}} = -e\left[1/2 - \frac{\overline{r_2} - \overline{r_1}}{2\,(\overline{r_1} + \overline{r_2})}\right],$$

so daß wir finden:

$$\varepsilon = \frac{\overline{r_2} - \overline{r_1}}{2\,(\overline{r_1} + \overline{r_2})}, \quad (5)$$

was auch der Forderung $0 < \varepsilon < 1/2$ genügt, weil $\overline{r_2} > \overline{r_1}$ wegen des längeren Aufenthaltes auf der linken Hälfte der Ellipse.

§ 2. Ergebnisse und Diskussion.

Wir führen nun elliptische Koordinaten ξ, η ein:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= 1/2\,(r_1 + r_2), \\ \eta &= 1/2\,(r_2 - r_1). \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Ist der Abstand der Atomreste $R_1 R_2 = 2d$, so können wir noch zu dimensionslosen Koordinaten x, y übergehen, wenn wir setzen:

$$\frac{\xi}{d} = x, \quad \frac{\eta}{d} = y.$$

Die Größe x bleibt konstant und ist offenbar der reziproke Wert der Exzentrizität k der Ellipse:

$$x = \frac{1}{k}.$$

Die Größe y ist die einzige Variabele und wir erhalten aus (5)

$$\varepsilon = \frac{k}{2}\,\overline{y}. \quad (6\text{a})$$

Natürlich wird $\overline{y}$ desto größer sein, je mehr die Ladungen $p_1 e$ und $p_2 e$ voneinander verschieden sind.

Auch hängt $\overline{y}$ von der Exzentrizität k ab, denn es ist zum Beispiel klar, daß für $k = 0$ $\overline{y} = 0$ wird, d. h. wenn die Ellipse in einen unendlich großen Kreis entartet.

Wie $\overline{y}$ genau als Funktion von k bei gegebenen p_1 und p_2 als Parameter (die nur in ihrem Verhältnis $p_1 : p_2$ eingehen) berechnet wird, werden wir in § 2 zeigen.

Nach (6) ist dann auch ε als Funktion von k bestimmt.

Wir geben in Tabelle I die so berechneten Werte von $8\,\varepsilon$ an:

Tabelle I.

$k = \frac{1}{x}$	$8\,\varepsilon$ bei $p_1 = 1$, $p_2 = 7$	$8\,\varepsilon$ bei $p_1 = 2$, $p_2 = 6$	$8\,\varepsilon$ bei $p_1 = 3$, $p_2 = 5$
1	0,60	0,34	0,16
$^1/_{1,5}$	0,50	0,30	0,14
$^1/_2$	0,33	0,20	0,10
$^1/_{2,5}$	0,22	0,14	0,07
$^1/_3$	0,16	0,10	0,05
$^1/_{3,5}$	0,11	0,08	0,03
$^1/_4$	0,08	0,06	0,02
0	0	0	0

Nach den Ausdrücken (4a) und (4b) können wir nun in Tabelle A die Ladung der Ionen, bezogen auf e als Einheit, angeben, die aus den Elementen I, II ..... VII in den betrachteten Verbindungen entstehen.

Hätte man die ungleichmäßige Verteilung der Elektronen nicht in Betracht gezogen, so wäre die Ionenladung ganz unabhängig von k gewesen, und zwar wie in Tabelle A für $k = 0$:

$$-3, \; -2, \; -1, \; 0, \; +1, \; +2, \; +3.$$

Zur Vervollständigung der Übersicht geben wir noch in Tabelle B die Ionenladungen, wie sie nach der Achterschalentheorie sein sollten.

Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. Ott ergeben sich röntgenometrisch bei den diamantähnlichen Verbindungen der II. mit VI., III. mit V., IV. mit IV. Vertikalreihe des periodischen Systems für die einzelnen Komponenten Röntgenstreuvermögen, die mit heteropolarer Bindung (nach der Achterschalentheorie) nicht vereinbar sind, wenn das Streuvermögen eines Atoms in üblicher Weise der Elektronenzahl proportional gesetzt wird. Es wurden z. B. für die Verbindungen: SiC, AlN, BeO, ZnS folgende Werte für das Verhältnis des Streuvermögens gefunden[1]):

$$\frac{Si}{C} = 2{,}33\,^{2)}, \quad \frac{Al}{N} = 1{,}8 - 2{,}3\,^{3)}, \quad \frac{O}{Be} = 2{,}0 - 1{,}6$$

bzw. der reziproke Wert 0,5—0,67, $\frac{Zn}{S}$ (Zinkblende) = 1,9.

Bei der extrem heteropolaren Bindung würden die Elektronenverhältnisse betragen:

$$\frac{Si^{++++}}{C^{----}} = 1{,}0 \text{ bzw. } \frac{Si^{----}}{C^{++++}} = 9{,}0, \quad \frac{Al}{N} = 1{,}0,$$

$$\frac{O}{Be} = 5, \quad \frac{Zn}{S} = 1{,}55.$$

Die Abweichungen von den obigen empirischen Werten liegen außerhalb der Meßfehler und auch außerhalb der Fehler, die durch Nichtberücksichtigung gewisser Einflüsse (Wärmebewegung usw.) entstehen könnten.

Nach der Tabelle A würden sich für die in Rede stehenden Verbindungen folgende Elektronenverhältnisse ergeben:

	Si/C	Al/N	O/Be	Zn/S
$k = 1$	2,33	2,42	0,89	2,36
$k = 0$	2,33	2,33	1,0	2,28

Man sieht, daß die empirischen Ergebnisse sich wenigstens qualitativ im Sinne der scheinbaren Aufladungen bewegen, wie sie in der vorliegenden Arbeit besprochen sind. Das Ergebnis von Zink-

Tabelle A.

k	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	— 3,60	— 2,34	— 1,16	Spalte des Kohlenstoffes	+ 1,16	+ 2,34	+ 3,60	Spalte der Edelgase
$^1/_{1,5}$	— 3,50	— 2,30	— 1,14		+ 1,14	+ 2,30	+ 3,50	
$^1/_2$	— 3,33	— 2,20	— 1,10		+ 1,10	+ 2,20	+ 3,33	
$^1/_{2,5}$	— 3,22	— 2,14	— 1,07		+ 1,07	+ 2,14	+ 3,22	
$^1/_3$	— 3,16	— 2,10	— 1,05		+ 1,05	+ 2,10	+ 3,16	
$^1/_{3,5}$	— 3,11	— 2,08	— 1,03		+ 1,03	+ 2,08	+ 3,11	
$^1/_4$	— 3,08	— 2,06	— 1,02		+ 1,02	+ 2,06	+ 3,08	
0	— 3	— 2	— 1		+ 1	+ 2	+ 3	

Tabelle B.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
+ 1	+ 2	+ 3	+ 4	— 3	— 2	— 1	

1) Dabei steht noch offen, ob nicht etwa der reziproke Wert des Streuvermögens zu nehmen ist. Rein röntgenometrisch kann dies nicht entschieden werden, da für die Röntgenanalyse die beiden Komponenten im Gitter völlig vertauschbar auftreten. Nur wenn die Ordnungszahlen der beiden Komponenten weiter auseinanderliegen, z. B. (SiC, AlN, ZnS) wird die Annahme des reziproken Wertes widersinnig. — 2) H. Ott, Zeitschr. f. Krist. **61**, 529, 1925 u. **62**, 217, 1925. — 3) H. Ott, Zeitschr. f. Physik **22**, 212, 1924.



blende fällt indessen heraus. Im Zusammenhang mit der Zinkblende liegt es vielleicht näher, das empirische Ergebnis als das Streuverhältnis der neutralen Atome zu deuten, für welches sich folgende Werte ergeben:

$$\frac{Si}{C} = 2{,}33, \quad \frac{Al}{N} = 1{,}86, \quad \frac{O}{Be} = 2, \quad \frac{Zn}{S} = 1{,}88.$$

Natürlich würde eine exakte Berechnung des Streuvermögens verlangen, daß man in jedem Zeitmoment die gegenseitige Lage der beteiligten Elektronen bei ihrem Bahnumlauf und deren Interferenzen berücksichtigt. Dazu aber müßte man vollkommen willkürliche Annahmen über Phasenbeziehungen zwischen den Bahnen machen, die das Endresultat wesentlich beeinflussen würden. Deshalb haben wir uns hier begnügt, nur die einzelne Ellipsenbahn zu betrachten und diese in recht roher Weise zwischen den beiden Anziehungszentren aufzuteilen.

§ 3. Anhang über die Berechnung des elliptischen Integrals $\overline{y}$.

In der Keplerbewegung hängt bekanntlich die Gesamtenergie nur von der großen Achse ab und ist demnach ebenso groß, wie wenn das Elektron einen Kreis um das Attraktionszentrum beschreibt, dessen Radius $r = \xi$ der halben großen Achse der Ellipse gleich ist. Da in letzterem Falle, wenn $+p_1 e$ die anziehende Ladung ist, die Gesamtenergie

$$-\frac{p_1 e^2}{2r} = -\frac{p_1 e^2}{2\xi}$$

wird, so haben wir für die Teilbewegungen in Gl. (3)

$$A_1 = -\frac{p_1 e^2}{2\xi}, \quad A_2 = -\frac{p_2 e^2}{2\xi}.$$

Weiter folgt aus der Definition von ξ und η Gl. (6):

$$r_1 = \xi - \eta, \quad r_2 = \xi + \eta.$$

Obenstehendes in Gleichung (3a) eingesetzt, gibt für die Geschwindigkeit in einem beliebigen Punkt der Ellipse:

$$\frac{mv^2}{2e^2} = \frac{p_1}{\xi - \eta} + \frac{p_2}{\xi + \eta} - \frac{p_1 + p_2}{2\xi}. \qquad (7)$$

Transformiert man v^2 auf elliptische Koordinaten ξ, η und deren Ableitung $\dot{\eta}$ (denn ξ war konstant), so findet man:

$$v^2 = \frac{\xi^2 - \eta^2}{d^2 - \eta^2}\dot{\eta}^2,$$

was mit (7) ergibt:

$$\dot{\eta} = \sqrt{\frac{e^2(p_1 + p_2)}{m\xi}}\,\frac{\sqrt{(d^2 - \eta^2)(\eta^2 - \alpha\xi\eta + \xi^2)}}{\xi^2 - \eta^2}, \qquad (8)$$

wo

$$\alpha = \frac{2(p_2 - p_1)}{p_1 + p_2}.$$

Da wir $p_2 > p_1$ angenommen haben, gilt also:

$$0 < \alpha < 2. \qquad (8a)$$

Nun ist

$$\overline{\eta} = \frac{\int_0^T \eta\, dt}{T},$$

worin T die halbe Umlaufszeit des Elektrons bedeutet. Da für den Punkt M_2, in Fig. 1 $\eta = {}^1/_2\,(M_2 R_2 - M_2 R_1) = -d$ und für den Punkt $M_1 = {}^1/_2\,(M_1 R_2 - M_1 R_1) = +d$ ist, läßt sich $\overline{\eta}$ auch schreiben als:

$$\overline{\eta} = \frac{\int_{-d}^{+d} \eta \frac{d\eta}{\dot{\eta}}}{\int_{-d}^{+d} \frac{d\eta}{\dot{\eta}}}.$$

Wird hierin der Ausdruck (8) für $\dot{\eta}$ eingesetzt, so wird wegen $\xi/d = x$ und $\eta/d = y$:

$$\overline{y} = \frac{\int_{-1}^{+1} y \frac{(x^2 - y^2)\,dy}{\sqrt{(1 - y^2)(y^2 - \alpha x y + x^2)}}}{\int_{-1}^{+1} \frac{(x^2 - y^2)\,dy}{\sqrt{(1 - y^2)(y^2 - \alpha x y + x^2)}}}. \qquad (9)$$

Aus den Grenzen (8a) von α ergibt sich leicht, daß die Wurzeln a_3 und a_4 der Gleichung

$$y^2 - \alpha x y + x^2 = 0$$

komplex sind.

Wir suchen nun zuerst, eine lineare Transformation zu finden derart, daß:

$$\frac{dy}{\sqrt{-(y+1)(y-1)(y-a_3)(y-a_4)}} = C\frac{du}{\sqrt{(B^2 - u^2)(u^2 + A^2)}}$$

wird, wo A, B und C Konstanten bedeuten.

Der Satz des konstanten Doppelverhältnisses der Verzweigungsstellen:

$$(-1, +1, a_3, a_4) = (-B, +B, -iA, +iA)$$

liefert uns die Beziehung, die dann notwendig zwischen A und B bestehen muß:

$$\frac{iA}{B} = \frac{\sqrt{(a_3 - 1)(a_4 + 1)} + \sqrt{(a_3 + 1)(a_4 - 1)}}{\sqrt{(a_3 - 1)(a_4 + 1)} - \sqrt{(a_3 + 1)(a_4 - 1)}}. \qquad (10)$$

Bedenken wir noch, daß

$$a_3 + a_4 = -\alpha x, \quad a_3 a_4 = x^2, \tag{11}$$

so finden wir leicht:

$$\frac{A^2}{B^2} = \frac{(s+v)^2 - 4}{4 - (s-v)^2} \tag{12}$$

mit den Abkürzungen:

$$s = \sqrt{1 + \alpha x + x^2}, \quad v = \sqrt{1 - \alpha x + x^2}.$$

Die gesuchte Transformation $y \to u$ ist dann enthalten in:

$$(y, +1, a_3, a_4) = (u, B, -iA, +iA),$$

was mit Rücksicht auf (10), (11) und (12) ergibt:

$$y = \frac{B + \frac{s+v}{s-v} u}{B \frac{s+v}{s-v} + u}.$$

Da die Wahl von B noch frei ist, setzen wir:

$$B = \frac{s-v}{s+v},$$

damit die Transformation so einfach wie möglich wird. Sie lautet dann:

$$y = \frac{p + qu}{1 + u}$$

mit

$$p = \frac{s-v}{s+v}, \quad q = \frac{s+v}{s-v}.$$

Wir haben nun noch $y(x^2 - y^2)$ bzw. $x^2 - y^2$ im Zähler und Nenner von $\bar{y}$ (Gl. 9)) durch die neue Variabele u auszudrücken.

Da die Integrationsgrenzen $y = -1$, $y = +1$ mit $u = -B$, $u = +B$ korrespondieren, wird, wenn der Integrand in Zähler und Nenner in eine gerade und eine ungerade Funktion von u zerlegt wird, nur die erstere zu berücksichtigen sein.

Man erhält auf diese Weise:

$$\bar{y} = \frac{\int_0^B \left[P + \frac{Q}{1-u^2} + \frac{R}{(1-u^2)^2} + \frac{S}{(1-u^2)^3}\right] \frac{du}{\sqrt{(B^2-u^2)(A^2+u^2)}}}{\int_0^B \left[P' + \frac{Q'}{1-u^2} + \frac{R'}{(1-u^2)^2}\right] \frac{du}{\sqrt{(B^2-u^2)(A^2+u^2)}}},$$

mit:

$$\begin{array}{l|l} P = q(x^2 - q^2) & P' = x^2 - q^2 \\ Q = (p-q)(x^2 + 3pq - 6q^2) & Q' = (p-q)(p-3q) \\ R = 3(p-q)^2(p-3q) & R' = -2(p-q)^2 \\ S = -4(p-q)^3 & \end{array}$$

Wir schreiben nun weiter:

$$\left[P + \frac{Q}{1-u^2} + \frac{R}{(1-u^2)^2} + \frac{S}{(1-u^2)^3}\right] \frac{1}{\sqrt{(B^2-u^2)(u^2+A^2)}} =$$

$$= \xi_1 \frac{1-u^2}{\sqrt{(u^2+A^2)(B^2-u^2)}} + \xi_2 \frac{1}{\sqrt{(u^2+A^2)(B^2-u^2)}} + \xi_3 \frac{1}{(1-u^2)\sqrt{(u^2+A^2)(B^2-u^2)}} +$$

$$+ \frac{d}{du} \frac{(\xi_4 u + \xi_5 u^3)\sqrt{(u^2+A^2)(B^2-u^2)}}{(1-u^2)^2},$$

worin die unbekannten Koeffizienten $\xi_1 \ldots \xi_5$ mittels der Identitätsbedingungen für rechtes und linkes Glied nach Ausführung der Differentiation zu bestimmen sind. So wird z. B.

$$\xi_1 = -\frac{R}{2(1+A^2)(1-B^2)} - \frac{3S}{8(1+A^2)(1-B^2)}\left[2 + \frac{1+A^2B^2}{(1+A^2)(1-B^2)}\right],$$

$$\xi_2 = P + \frac{S}{4(1+A^2)(1-B^2)},$$

$$\xi_3 = Q + R + S + (A^2B^2 - 1)(\xi_2 - P) - (A^2B^2 + 1)\xi_1.$$

Analog setzen wir an:

$$\left[P' + \frac{Q'}{1-u^2} + \frac{R'}{(1-u^2)^2}\right] \frac{1}{\sqrt{(B^2-u^2)(u^2+A^2)}} =$$

$$= \xi_1' \frac{1-u^2}{\sqrt{}} + \xi_2' \frac{1}{\sqrt{}} + \xi_3' \frac{1}{(1-u^2)\sqrt{}} + \frac{d}{du} \frac{(\xi_4' u + \xi_5' u^3)\sqrt{}}{(1-u^2)^2}$$

und bestimmen ebenso:

$$\xi_1' = -\frac{R'}{2(1+A^2)(1-B^2)},$$
$$\xi_2' = P',$$
$$\xi_3' = Q' + \frac{R'}{2}\left[2 + \frac{1+A^2B^2}{(1+A^2)(1-B^2)}\right].$$

Werden nun beide Gleichungen nach u von 0 bis B integriert, so verschwinden die Terme mit ξ_4, ξ_5 und ξ_4', ξ_5'.

Der folgende Schritt ist dann der, daß die Integrale:

$$\int_0^B \frac{(1-u^2)\,du}{\sqrt{(B^2-u^2)(u^2+A^2)}}, \qquad (13)$$

$$\int_0^B \frac{du}{\sqrt{(B^2-u^2)(u^2+A^2)}}, \qquad (14)$$

$$\int_0^B \frac{du}{(1-u^2)\sqrt{(B^2-u^2)(u^2+A^2)}} \qquad (15)$$

auf elliptische Integrale in der Normalform zurückgeführt werden.

Nach dem Satz des konstanten Doppelverhältnisses läßt sich wieder leicht die Transformation finden, die die beiden ersten Integrale in der gewünschten Weise umformen[1]), nämlich:

$$u = B\sqrt{1-z^2} \text{ mit } z = \sin\varphi.$$

Dies führt zu:

$$(13) = \frac{A^2+1}{\sqrt{A^2+B^2}} F\left(x, \frac{\pi}{2}\right) - \sqrt{A^2+B^2}\, E\left(x, \frac{\pi}{2}\right),$$

$$(14) = \frac{1}{\sqrt{A^2+B^2}} F\left(x, \frac{\pi}{2}\right),$$

mit

$$x^2 = \frac{B^2}{A^2+B^2}.$$

Auf das dritte Integral angewandt, ergibt sie:

$$(15) = \frac{1}{(1-B^2)\sqrt{A^2+B^2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\left(1+\frac{B^2}{1-B^2}\sin^2\varphi\right)\sqrt{1-x^2\sin^2\varphi}}.$$

Letzteres Integral kann als vollständiges elliptisches Integral dritter Gattung mittels der Formel von **Legendre** (Legendre, Traité des fonctions elliptiques Tome I, p. 134) durch vollständige und unvollständige elliptische Integrale erster und zweiter Art ausgedrückt werden. Diese Formel lautet in unserer Schreibweise:

$$\frac{\sqrt{1-x_1^2\sin^2\Theta}}{\sin\Theta\cos\Theta} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\left(1+\frac{B^2}{1-B^2}\sin^2\varphi\right)\sqrt{1-x^2\sin^2\varphi}} =$$
$$= \frac{\pi}{2} + \operatorname{tg}\Theta \cdot \sqrt{1-x_1^2\sin^2\Theta}\, F\left(x, \frac{\pi}{2}\right) + F\left(x, \frac{\pi}{2}\right) F(x_1, \Theta) -$$
$$- F\left(x, \frac{\pi}{2}\right) E(x_1, \Theta) - E\left(x, \frac{\pi}{2}\right) F(x_1, \Theta)$$

mit: $x_1^2 = 1 - x^2$, $\operatorname{cotg}^2\Theta = \frac{B^2}{1-B^2}$.

Nach Einsetzung all dieser Resultate in Zähler und Nenner von $\bar{y}$ findet man:

$$\bar{y} = \frac{C_1 F\left(x, \frac{\pi}{2}\right) + C_2 E\left(x, \frac{\pi}{2}\right) + C_3 [\cdots]}{C_1' F\left(x, \frac{\pi}{2}\right) + C_2' E\left(x, \frac{\pi}{2}\right) + C_3' [\cdots]},$$

worin:

$$[\cdots] = \frac{\pi}{2} + F\left(x, \frac{\pi}{2}\right) \Big\{ F(x_1, \Theta) - E(x_1, \Theta) \Big\} -$$
$$- E\left(x, \frac{\pi}{2}\right) F(x_1, \Theta).$$

In besonderen Fällen läßt sich der Ausdruck für $\bar{y}$ vereinfachen, z. B. für $x = 1$, was der in eine Gerade entarteten Ellipse („Pendelbahn") entspricht. Für diesen Wert von x können die

1) Man könnte mit demselben Satz auch direkt

$$\frac{dy}{\sqrt{-(y+1)(y-1)(y-a_3)(y-a_4)}}$$

auf

$$\frac{dz}{\sqrt{(1-z^2)(1-x^2z^2)}}$$

bringen, dann würde aber die Transformation von $y(x^2-y^2)$ und x^2-y^2 dermaßen kompliziert, daß von einer leichten Berechnung der Koeffizienten bei dem später gleichfalls benötigten Identitätsforderungen nicht die Rede sein könnte.

Ausdrücke für s, v, p, q, A, B usw. leicht bestimmt werden, am besten drückt man nun alles in p aus und findet dann:

$$(\bar{y})_{x=1} = \frac{p(p^2-5)F\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}, \frac{\pi}{2}\right) + 6pE\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}, \frac{\pi}{2}\right) + (p^4 - 4p^2 + 1)\sqrt{\frac{2}{1-p^4}}\,[I]}{-2(p^2+1)F\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}, \frac{\pi}{2}\right) + 2(p^2+1)E\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}, \frac{\pi}{2}\right) - 2p(p^2+1)\sqrt{\frac{2}{1-p^4}}\,[I]},$$

mit der Abkürzung:

$$[I] = \frac{\pi}{2} + F\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}, \frac{\pi}{2}\right)\left\{F\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}, \psi\right) - E\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}, \psi\right)\right\} - E\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}, \frac{\pi}{2}\right)F\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}, \psi\right),$$

wo:

$$\psi = \text{Arc.}\cos\cdot p \quad \text{und} \quad p = \frac{\sqrt{p_2} - \sqrt{p_1}}{\sqrt{p_2} + \sqrt{p_1}}:$$

Der Ausdruck bleibt also elliptisch, nur treten jetzt die sogenannten lemniscatischen Funktionen auf.

Daß weiter:

$$\begin{array}{lll} \text{für } p_2 = 0 & & \bar{y} = \frac{1}{2x}, \\ \text{„ } p_1 = p_2 & & \bar{y} = 0, \\ \text{„ } x = \infty & & \bar{y} = 0 \end{array}$$

wird, bemerkt man am leichtesten an der Formel für $\bar{y}$, Gl. (9). Ich habe sie jedoch außerdem aus der Endformel für $\bar{y}$ abgeleitet, um mich von der Richtigkeit der letzteren zu überzeugen.

Zum Schluß bemerken wir noch, daß bei der Berechnung von $\bar{y}$ die Ladungen $p_1 e$ und $p_2 e$ nur insofern von Einfluß waren, als durch sie

$$\alpha = 2\frac{p_2 - p_1}{p_1 + p_2} = 2\frac{\frac{p_2}{p_1} - 1}{\frac{p_2}{p_1} + 1}$$

bestimmt wurde, wie aus derselben Gl. (9) für $\bar{y}$ hervorgeht. Wir konnten also behaupten, daß die Parameter p_1 und p_2 nur in ihrem Verhältnis in den Wert für $\bar{y}$ eingehen.

Herrn Professor Sommerfeld möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für einige Anweisungen bei der Rechnung in § 3 auch hier bestens danken.

Ferner sage ich der Rockefeller-Stiftung ergebensten Dank, daß sie mir den Aufenthalt in München ermöglicht hat.

Utrecht, z. Z. München, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 27. Februar 1926.)

Das Ehrenfestsche Modell der H-Kurve.

Von K. W. F. Kohlrausch und E. Schrödinger.

Im Jahre 1907 haben P. und T. Ehrenfest in dieser Zeitschrift[1]) zur Illustration des Verlaufes der Boltzmannschen H-Kurve ein Spielschema vorgeschlagen; an der Hand der den Spielverlauf darstellenden „Treppenkurve" lassen sich in ungemein anschaulicher Weise jene begrifflichen oder, besser gesagt, geometrischen Schwierigkeiten besprechen und aufklären, die seinerzeit zu den bekannten, gegen das Boltzmannsche Theorem erhobenen „Umkehr"- und „Wiederkehr"-Einwänden geführt haben. Wegen ihres großen Anschaulichkeitswertes dürfte die Ehrenfestsche Überlegung wohl in den meisten Vorlesungen ein willkommenes Lehrbeispiel bilden und hat auch Eingang in die Lehrbücher[2]) gefunden. Unter diesen Umständen mag es daher von Wert sein, wenn im folgenden die Ergebnisse einer ursprünglich zu anderen Zwecken durchgeführten Urnenziehung mitgeteilt werden, die nach der Ehrenfestschen Vorschrift bearbeitet und mit der Theorie dieser Wahrscheinlichkeitsaufgaben verglichen wurden.

1) P. u. T. Ehrenfest, Physik. Zeitschr. **8**, 311, 1907.

2) Vgl. z. B. Cl. Schäfer, Einführung in die theor. Physik, II/1, S. 415 ff.

§ 1. Die Ziehung und ihre Bearbeitung.

Die Spielvorschrift lautet: „Es seien N Kugeln fortlaufend numeriert über zwei Urnen verteilt. Die Urne A enthalte n, die Urne B $m = N - n$ Kugeln. Doch sei nicht bekannt, welche individuellen Kugeln in jeder Urne liegen. Überdies befinden sich in einem Sacke N Lotteriezettel mit den Nummern 1 bis N. Nach je einer Zeiteinheit wird ein Zettel gezogen und zurückgelegt. Jedesmal wenn eine Nummer gezogen wird, hüpft eine Kugel mit dieser Nummer aus der Urne, in der sie gerade liegt, in die andere Urne und bleibt dort so lange liegen, bis gelegentlich wieder ihre Nummer gezogen wird"[1]).

Zur Realisierung dieser Vorschrift wurde aus einem Sacke, der zur Vermeidung von „toten"

1) Zitiert nach Ehrenfest, l. c.



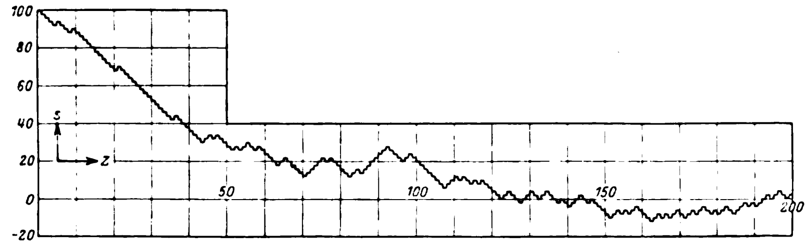


Fig. 1.

Ecken runden Boden hatte und $N = 100$ nur durch ihre Bezifferung verschiedene Steine (zusammengestellt aus den käuflichen Lottospielen) enthielt, $Z = 5000$ Ziehungen vorgenommen. Die gezogene Nummer wurde notiert, der Stein zurückgelegt, und der Sackinhalt vor der nächsten Ziehung gut durchgerührt. Das so erhaltene Zahlenmaterial, das der verschiedensten Verwendung fähig ist, wurde unter anderem für die vorliegende Aufgabe in folgender Art bearbeitet. Im Beobachtungsjournal wurde jeder einzelne der notierten Steine fortlaufend numeriert, so daß bei jedem sofort ersichtlich ist, zum wievieltenmal er seit Ziehungsbeginn gezogen wurde. Als Beispiel die ersten 10 Ziehungen:

1. Ziehungsergebnis:	64,	19,	68,	72,	72,	36,	79,	10,	68,	51;
2. Numerierung:	1,	1,	1,	1,	2,	1,	1,	1,	2,	1;
3. n:	1,	2,	3,	4,	3,	4,	5,	6,	5,	6.

Die 3. Zeile gibt den Inhalt n der Urne A, wenn bei Ziehungsbeginn sämtliche N „Kugeln" in Urne B gedacht werden. Denn wenn eine Kugel zum erstenmal aufgerufen wird, muß sie von B nach A, A gewinnt eine Kugel. Wird dieselbe Kugel zum zweitenmal aufgerufen, so muß sie von A nach B, A verliert eine Einheit. Allgemein wird n um eine Einheit größer oder kleiner, je nachdem Zeile 2 eine ungerade oder gerade Ziffer aufweist. Die Urnendifferenz ist gegeben als $s = N - 2n$. Tabelle I enthält den

Tabelle I.

Der Gang von $s = N - 2n$ in den ersten 200 Zügen; zu Beginn $s = 100$. —

98	96	94	92	94	92	90	88	90	88
86	84	82	80	78	76	74	72	70	68
70	68	66	64	62	60	58	56	54	52
50	48	46	44	42	44	42	40	38	36
34	32	30	32	34	32	34	32	30	28
26	28	26	28	30	28	26	28	26	24
22	20	18	20	22	20	18	16	14	12
14	16	18	20	22	20	22	20	18	16
14	12	14	16	14	16	18	20	22	24
26	28	26	24	22	20	22	24	22	20
18	16	14	12	10	8	6	8	10	12
10	12	10	8	10	8	10	8	6	4
2	0	2	4	2	0	−2	0	2	4
2	0	2	4	2	0	−2	0	−2	−4
−2	0	2	0	−2	0	−2	−4	−6	−8
−10	−8	−6	−8	−6	−8	−6	−4	−6	−8
−10	−12	−10	−8	−10	−8	−10	−8	−6	−8
−10	−8	−6	−8	−6	−4	−6	−8	−6	−8
−6	−4	−6	−8	−6	−4	−2	−4	−2	−4
−2	0	2	0	2	4	2	0	2	0

Gang von s für die ersten $z = 200$ Ziehungen. Vielleicht kann der eine oder andere Kollege diese Angaben zur Herstellung eines Diapositives für Vorlesungszwecke verwenden. Fig. 1 zeigt diesen Anfang der Treppenkurve bildlich.

§ 2. Die Theorie des Problems.

A. Der stationäre Zustand.

Wie groß ist, nachdem hinreichend viel Züge jegliche Nachwirkung eines etwa bekannten Anfangszustandes verwischt haben[1]), die Wahrscheinlichkeit w_k, daß Urne A um k Steine mehr als $R = \frac{1}{2}N$ (N gerade)[2]) enthält, daß also eine Urnendifferenz $s = 2k$ angetroffen wird?

Der Zustand k kann nur folgende zwei Fälle als unmittelbare Entstehungsgeschichte haben: entweder es war einen Zug vorher der Zustand $k - 1$, oder er war $k + 1$. Im ersten Falle enthielt Urne A: $R + k - 1$, Urne B: $R - k + 1$ Steine, und es mußte, um nach k zu kommen, ein Stein aus B gezogen werden $\left(\text{Zugswahrscheinlichkeit } \frac{R-k+1}{2R}\right)$. Im zweiten Fall, bei dem in A: $R + k + 1$ Steine enthalten waren und ein Stein aus A gezogen werden mußte, war die Zugswahrscheinlichkeit $\frac{R+k+1}{2R}$.

1) Ob dies der Fall ist, hängt natürlich auch von der Zahl der Steine ab. z muß merklich größer sein als N.

2) Die Voraussetzung: N gerade, ist für die Durchführung der Theorie unwesentlich, möge aber im Anschluß an die mit $N = 100$ durchgeführten Versuche festgehalten werden, damit k, die Abweichung von der Gleichverteilung, eine ganze Zahl sei.

Daraus folgt der Ansatz:

$$w_k = w_{k-1}\frac{R-k+1}{2R} + w_{k+1}\frac{R+k+1}{2R}. \quad (1)$$

Da aus Symmetriegründen $w_{-k} = w_{+k}$ sein muß, ergibt sich zunächst aus (1) für w_0, w_1, w_2 usw.:

$$w_0 = w_{-1}\frac{R+1}{2R} + w_{+1}\frac{R+1}{2R},$$

$$\text{daher: } w_1 = \frac{R}{R+1}\cdot w_0,$$

$$w_1 = w_0\frac{R}{2R} + w_2\cdot\frac{R+2}{2R},$$

$$\text{daher: } w_2 = \frac{R(R-1)}{(R+1)(R+2)}\cdot w_0,$$

— — — — — — — — — — — — — —

allgemein:

$$w_k = \frac{R(R-1)\cdots(R-k+1)}{(R+1)(R+2)\cdots(R+k)}\cdot w_0 =$$

$$= \frac{R!}{(R-k)!}\cdot\frac{R!}{(R+k)!}w_0 = \binom{2R}{R-k}\frac{R!\,R!}{(2R)!}\cdot w_0. \quad (2)$$

Da das System irgendeinen der Werte von $k = -R$ bis $k = +R$ haben muß, so folgt:

$$\sum_{-R}^{+R} w_k = 1 = \frac{R!\,R!}{(2R)!}w_0\sum_{-R}^{+R}\binom{2R}{R-k} =$$

$$= \frac{R!\,R!}{(2R)!}w_0(1+1)^{2R}.$$

Hieraus w_0 berechnet und in (2) eingesetzt, ergibt:

$$w_k = \left(\frac{1}{2}\right)^{2R}\frac{(2R)!}{(R+k)!\,(R-k)!} = \left(\frac{1}{2}\right)^{2R}\binom{2R}{R+k}. \quad (3)$$

Man erhält also für den stationären Fall des vorliegenden Problemes dieselbe Form der Wahrscheinlichkeitsfunktion, wie sie für das folgende Spiel gelten würde: Aus einer Urne mit einer geraden Anzahl von Steinen, deren eine Hälfte schwarz, die andere weiß ist, wird unter Zurücklegen gezogen. Nach einem weißen Zugsergebnis erhält der Spieler A eine Münze, nach einem schwarzen der Spieler B. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit w'_k, daß nach z Zügen der Spieler A um k Münzen mehr als $R' = \frac{1}{2}z$ besitzt. Da offenbar $R'+k$ weiße und $R'-k$ schwarze Züge stattgefunden haben, da für jedes Zugsergebnis die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ und da die Reihenfolge gleichgültig ist, so folgt:

$$w'_k = \left(\frac{1}{2}\right)^{2R'}\frac{(2R')!}{(R'+k)!\,(R'-k)!}. \quad (4)$$

Der wesentliche Unterschied in der Bedeutung zwischen (3) und (4) ist, daß R nur von der Spieleinrichtung ($2R = N$, Zahl der verfügbaren Lottonummern), R' nur von der Spielzeit ($2R = z$, Zahl der Züge) abhängt. Anderseits ist die formale Übereinstimmung von (3) und (4) leicht verständlich durch folgende Überlegung, welche vielleicht die kürzeste Ableitung der Formel (3) darstellt. Bei dem Spiel zwischen den Urnen A und B mit $2R$ Steinen ist offenbar nach sehr vielen Zügen für einen bestimmten Stein die Wahrscheinlichkeit gleich groß, sich in A oder in B zu befinden. Denn es ist ja offenbar nach vielen Zügen gleichwahrscheinlich, daß der Stein eine gerade oder eine ungerade Anzahl von Malen „gerufen" worden ist. Das nämliche gilt von jedem der $2R$ Steine. Es ist also so gut, als hätten die zwei Urnen über den Besitz eines jeden der $2R$ Steine durch je ein Spiel zu gleichen Chancen entschieden. Das aber ist genau die Wahrscheinlichkeitsstruktur des Spieles zwischen den beiden Spielern A und B, auf das sich die Formel (4) bezieht.

Es ist aus der Theorie des Bernouillischen Theorems bekannt und im übrigen leicht direkt zu verifizieren, daß der Mittelwert

$$\bar{k} = \sum k w_k = 0$$

ist, während das mittlere Quadrat der Abweichung von diesem Mittelwert

$$\varepsilon^2 = \sum w_k(k-\bar{k})^2 = \frac{2R}{4} = \frac{R}{2}.$$

Für große Werte von $2R$ und $R \pm k$ geht (3) mit Hilfe der Stirlingschen Formel bekanntlich über in die Gaußsche Fehlerverteilung:

$$w_k = \frac{1}{\sqrt{\pi R}}e^{-\frac{k^2}{R}}. \quad (5)$$

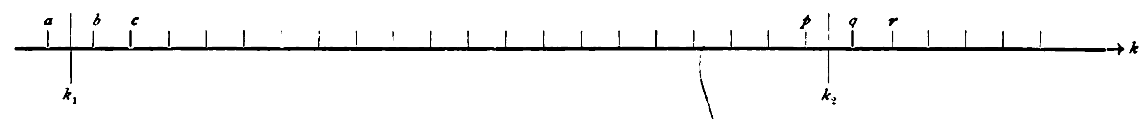
B. Der nichtstationäre Fall. Näherungsformeln.

Wesentlich verwickelter ist der Wahrscheinlichkeitszusammenhang, solange der Einfluß des Anfangszustandes noch nicht durch hinreichend viele Züge ausgeschaltet ist. Sei $w(k_0, k, z)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in z Zügen der Inhalt der Urne A, wenn er vor dem ersten Zug $R + k_0$ betragen hat, sich gerade auf $R + k$ ändere. Aus der Überlegung, daß dem Wert k stets einer der beiden Werte $k \pm 1$ vorhergegangen sein muß, ergibt sich leicht die zu (1) analoge Rekursionsformel

$$w(k_0, k, z) = w(k_0, k-1, z-1)\frac{R-k+1}{2R} +$$

$$+ w(k_0, k+1, z-1)\frac{R+k+1}{2R}, \quad (6)$$

welche $w(k_0, k, z)$ für beliebige endliche Werte der Argumente prinzipiell zu berechnen gestattet.



Die Zusammenfassung dieser Rekursion zu einer geschlossenen Formel ist uns nicht gelungen. Doch läßt sich leicht eine Näherungsformel gewinnen unter der Voraussetzung, daß w durch eine stetige Funktion seiner stetig veränderlich gedachten Argumente approximiert werden darf. Das wird erlaubt sein, wenn sowohl die Zahl der Züge z als auch die Zahl der Steine $(2R)$ einigermaßen große Zahlen sind, ohne daß jedoch z gegen R so groß zu sein braucht, daß die Nachwirkung des Anfangszustandes verwischt wird (vgl. die Anmerkung 1 auf S. 307). Dabei muß man sich auch über die prinzipielle Unstetigkeit hinwegsetzen, die darin liegt, daß w immer Null ist, wenn $z + k - k_0$ eine ungerade Zahl ist — also bei gegebenen Werten zweier Argumente für alternierende Werte des dritten.

Um die Näherungsformel zu gewinnen, denken wir uns eine sehr große Anzahl L von Urnenpaaren A, B, die, jede zu einem anderen Spieltisch gehörig, ihre Inhalte nach der eingangs gegebenen Spielregel ändern; für alle Systeme sei R und das Zugstempo identisch. Der Anfangszustand des Urnensystems sei statistisch bekannt, d. h. es sei die Häufigkeitsverteilung entlang einer k-Achse zu Anfang bekannt. Es habe bereits eine Anzahl von Zügen stattgefunden und nun seien die Punkte $a, b, c, \cdots p, q, r \cdots$ der Zustandsgeraden mit den Häufigkeiten $H_a H_b \cdots$ besetzt, d. h. von allen „A-Urnen" (auf die wir das Augenmerk beschränken können) sollen ihrer H_a den Inhalt $R + a$ aufweisen usw. Durch zwei Grenzen $k_1 = a + \frac{1}{2} = b - \frac{1}{2}$ und k_2 in der Mitte zwischen ab bzw. pq grenzen wir ein Zustandsgebiet k_1 bis k_2 ab und fragen, um wieviel wird sich in weiteren ξ Zügen die Gesamtbesetzung $H_b + \cdots + H_p$ ändern. Da die Wahrscheinlichkeit, daß ein System, wenn es in a ist, nach b geht, durch $\frac{R - k_1 + \frac{1}{2}}{2R}$, für den umgekehrten Weg durch $\frac{R + k_1 + \frac{1}{2}}{2R}$ gegeben ist, so ist die Differenz der bei k_1 in ξ Zügen ein- und auswandernden Urnen:

$$\xi H_a \frac{R - k_1 + \frac{1}{2}}{2R} - \xi H_b \frac{R + k_1 + \frac{1}{2}}{2R} =$$

$$= \xi \frac{R + \frac{1}{2}}{2R} (H_a - H_b) - \xi \frac{k_1}{2R} (H_a + H_b),$$

analog bei k_2:

$$- \xi \frac{R + \frac{1}{2}}{2R} (H_p - H_q) + \xi \frac{k_2}{2R} (H_p + H_q).$$

Wir vernachlässigen nun erstens $\frac{1}{2}$ gegen das, sehr groß gedachte, R und sehen H als kontinuierliche Funktion von k an, d. h. setzen

$$H_a - H_b = -\left(\frac{\partial H}{\partial k}\right)_1; \quad H_a + H_b = 2 H_1$$

für die untere Grenze k_1 und analog für die obere Grenze k_2; so daß die Summe der Einwanderung an beiden Grenzen durch

$$\xi \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial k}\right)_2 - \left(\frac{\partial H}{\partial k}\right)_1\right] + \xi \frac{1}{R}[H_2 k_2 - H_1 k_1]$$

gegeben ist. Wir fassen nun weiter auch $k_2 - k_1$ als Elementargebiet dk auf. Der erste Klammerausdruck wird dann zu $\frac{\partial^2 H}{\partial k^2} dk$; der zweite zu $\frac{\partial k H}{\partial k} dk$.

Diese gesamte Änderung der Besetzung des Zustandsgebietes k, $k + dk$ in ξ Zügen setzen wir gleich ξdk mal dem Differentialquotienten von H nach z:

$$\frac{\partial H}{\partial z} \cdot \xi \cdot dk = \xi \cdot dk \cdot \left[\frac{1}{2}\frac{\partial^2 H}{\partial k^2} + \frac{1}{R}\frac{\partial k H}{\partial k}\right].$$

Da für genügend großes L nach der Wahrscheinlichkeitsdefinition $H = L \cdot w$ gilt, so ergibt sich endgültig:

$$\frac{\partial w}{\partial z} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 w}{\partial k^2} + \frac{1}{R}\frac{\partial k w}{\partial k}. \qquad (7)$$

Damit ist ebenso, wie durch (3) der Anschluß an Bekanntes erreicht. (7) ist die Differentialgleichung für ein suspendiertes Teilchen, das einer Brownschen Bewegung mit dem Diffusionskoeffizienten $D = \frac{1}{2}$ und einer zur Mittellage $k = 0$ hinziehenden elastischen Kraft $-\frac{1}{R} k$ unterworfen ist. Da die Theorie dieser Gleichung schon mehrfach in der Literatur behandelt wurde[1]), genügt es, die Ergebnisse anzuführen: Die Lösung für den Fall, daß für $z = 0$ der Wert $k = k_0$ bekannt war, also die Wahrscheinlichkeit, daß das von k_0 ausgehende System nach z Zügen zwischen k und $k + dk$ angetroffen wird, ist gegeben durch:

1) Vgl. M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. (4) **48**, 1105, 1915; Göttinger Vorträge 1913; E. Schrödinger, Wien. Ber. (IIa) **127**, 237, 1918; **128**, 177, 1919; E. Bormann, Wien. Ber. (IIa), **127**, 2347, 1918.

$$w(k_0, k, z)\, dk = \sqrt{\frac{1}{\pi R\left(1 - e^{-\frac{2z}{K}}\right)}} \cdot e^{-\frac{\left(k - k_0 e^{-\frac{z}{K}}\right)^2}{R\left(1 - e^{-\frac{2z}{K}}\right)}} dk. \qquad (8)$$

Es ist dies genau diejenige Näherung für den nichtstationären Fall, welche dem am Ende des Abschnittes A für den stationären Fall gefundenen Gaußschen Fehlergesetz (5) entspricht: eine Gaußsche Fehlerverteilung mit zeitlich (z) variierendem Schwerpunkt und gegen einen Grenzwert zunehmender „Dispersion". Der Mittelwert von k und das mittlere Quadrat der Abweichung von diesem Mittelwert sind leicht zu berechnen, am einfachsten durch die Bemerkung, daß $k - k_0 e^{-\frac{z}{K}}$, mit w multipliziert und über das ganze Wertegebiet (von $-\infty$ bis $+\infty$) integriert, wie ein Blick lehrt, Null ergibt, also

$$\overline{k} = k_0 e^{-\frac{z}{R}}, \qquad (9)$$

während man für den Mittelwert des Quadrates jener Differenz findet

$$\varepsilon^2 = \overline{(k - \overline{k})^2} = \frac{R}{2}\left(1 - e^{-\frac{2z}{K}}\right). \qquad (10)$$

C. Nichtstationärer Fall. Exakte Formeln für die Mittelwerte.

Für die Mittelwerte (9) und (10) lassen sich auch die exakten Ausdrücke verhältnismäßig leicht angeben.

Es empfiehlt sich zu dem Zweck vorübergehend auf die Bezeichnungsweise von § 1 zurückzugreifen. Wir nennen also jetzt N (bisher $2R$) die Gesamtzahl der Steine, über deren Geradheit wir jetzt besser nichts voraussetzen. Ferner sei n_0 (bisher $R + k_0$) die anfängliche Zahl der Steine in der Urne A und n (bisher $R + k$) ihre Anzahl nach z Zügen.

Gesucht sei zunächst bei gegebenem n_0 und z der Mittelwert $\overline{n}$, gemittelt über alle erdenklichen Ziehungsergebnisse der z Züge. Wir richten unser Augenmerk auf einen individuellen Stein, etwa Stein Nr. 67, der sich zu Anfang in der Urne A befand. Wir fragen: wieviel trägt dieser Stein zu $\overline{n}$ bei? Nun: er trägt zu n (nicht gemittelt) jedesmal die Einheit bei, wenn er sich nach den z-Zügen in A befindet; andernfalls nichts. Sein Beitrag zu $\overline{n}$ (gemittelt) wird also gleich sein der Chance, die er hat, sich nach z-Zügen in A zu befinden. Diese Chance — wir sprechen immer noch von unserem individuellen Stein Nr. 67 — ist aber gleich der Wahrscheinlichkeit, die er hat, eine gerade Anzahl von Malen gerufen zu werden. Und diese ist, wie man leicht überlegt:

$$\sigma_1 = \sum_{l=0}^{2l \leq z} q^{2l}(1 - q)^{z - 2l}\binom{z}{2l},$$

wo zur Abkürzung

$$q = \frac{1}{N}. \qquad (11)$$

Da nun diese, den einen individuellen Stein betreffende Überlegung vollkommen exakt ist und da, ebenso sicher, jeder von den n_0 Steinen, die sich anfangs in A befunden haben, denselben durchschnittlichen Beitrag zu $\overline{n}$ liefern muß, so ist der Gesamtbeitrag dieser n_0 Steine zu $\overline{n}$:

$$n_0 \sigma_1.$$

Ganz ebenso schließt man, daß die $N - n_0$ Steine, die sich anfangs nicht in Urne A befanden, zu $\overline{n}$ den Beitrag

$$(N - n_0)(1 - \sigma_1)$$

liefern. Folglich ist

$$\overline{n} = n_0 \sigma_1 + (N - n_0)(1 - \sigma_1).$$

Man erkennt leicht aus der Binomialreihe, daß

$$\sigma_1 = \tfrac{1}{2}\{[(1 - q) + q]^z + [(1 - q) - q]^z\},$$
$$\sigma_1 = \tfrac{1}{2}[1 + (1 - 2q)^z],$$
$$1 - \sigma_1 = \tfrac{1}{2}[1 - (1 - 2q)^z].$$

Mithin

$$\overline{n} = \frac{N}{2} + \left(n_0 - \frac{N}{2}\right)(1 - 2q)^z = \frac{N}{2} + \left(n_0 - \frac{N}{2}\right)\left(1 - \frac{2}{N}\right)^z. \qquad (12)$$

Das Verfahren läßt sich auf den quadratischen Mittelwert übertragen. Wie gewöhnlich empfiehlt es sich, nicht auf $\overline{n^2}$, sondern auf $\overline{n(n-1)}$ auszugehen. Wir denken uns das Produkt $n(n-1)$ folgendermaßen aufgelöst

$$n(n-1) = (\underbrace{1 + 1 + 1 \cdots + 1}_{(n \text{ Einser})})^2 - (\underbrace{1 + 1 + 1 \cdots + 1}_{(n \text{ Einser})}),$$

wobei die Einser die Einzelindividuen (Steine) repräsentieren sollen, die sich nach einem bestimmten Ergebnis der z Züge in A befinden. Indem man ausquadriert und jedes $1^2 - 1$ fortstreicht, erkennt man, daß zu $n(n-1)$ nicht die Einzelindividuen, sondern die Individuenpaare, die sich in A befinden, Beiträge liefern, und zwar liefert jedes der $n(n-1)/2$ Individuenpaare zu $n(n-1)$ den Beitrag 2.

Richten wir nun unser Augenmerk aus-

schließlich auf ein bestimmtes Steinepaar, sagen wir Nr. 67 und Nr. 25, welche Steine sich zu Anfang des Versuches beide in A befunden haben mögen. Der Beitrag dieses Steinpaars zu $\overline{n(n-1)}$ wird gleich sein 2 mal der Chance, die dieses Steinepaar besitzt, sich nach den z Zügen wieder in der Urne A vereint zu finden. Dieser Fall tritt dann und nur dann ein, wenn sowohl der eine als auch der andere Stein eine gerade Anzahl von Rufen erhält. Die Wahrscheinlichkeit hiefür ist nicht genau σ_1^2 (weil die durch „sowohl — als auch" verbundenen Teilereignisse nicht streng unabhängig sind, man muß sie besonders überlegen und findet leicht

$$\sigma_{11} = \sum_{l=0}^{2l+2l'\leq z} \sum_{l'=0} q^{2l} q^{2l'} (1-q)^{z-2l-2l'} \frac{z!}{(2l)!\,(2l')!\,(z-2l-2l')!}.$$

$2\sigma_{11}$ ist der Beitrag eines bestimmten Individuenpaars. Nun dürfen wir wieder ganz exakt schließen, daß der Beitrag aller $\frac{n_0(n_0-1)}{2}$ Individuenpaare, die sich anfangs in A befanden, gegeben ist durch

$$\frac{n_0(n_0-1)}{2} \cdot 2\sigma_{11} = n_0(n_0-1)\,\sigma_{11}.$$

Dieser Schluß wird nicht beeinträchtigt durch die Tatsache, daß z. B. die beiden Ereignisse: 1. Wiederfinden des Paars Nr. 67 und Nr. 25 und 2. Wiederfinden des Paars Nr. 67 und Nr. 43 — auch nicht angenähert unabhängig voneinander sind!

Genau ebenso findet man für den Beitrag der $\frac{(N-n_0)(N-n_0-1)}{2}$ Paare, die sich aus den zu Anfang nicht in A befindlichen Steinen bilden lassen,

$$(N-n_0)(N-n_0-1)\,\sigma_{22},$$

wo

$$\sigma_{22} = \sum_{l=0}^{2l+2l'+2\leq z} \sum_{l'=0} q^{2l+1} q^{2l'+1} (1-q)^{z-2l-2l'-2} \frac{z!}{(z-2l-2l'-2)!\,(2l+1)!\,(2l'+1)!}.$$

Endlich für den Beitrag der $(N-n_0)n_0$ Paare, die anfangs getrennt waren:

$$2(N-n_0)\,n_0\,\sigma_{12},$$

wo

$$\sigma_{12} = \sum_{l=0}^{2l+2l'+1\leq z} \sum_{l'=0} q^{2l} q^{2l'+1} (1-q)^{z-2l-2l'-1} \frac{z!}{(2l)!\,(2l'+1)!\,(z-2l-2l'-1)!}.$$

Insgesamt also

$$\overline{n(n-1)} = n_0(n_0-1)\,\sigma_{11} + 2(N-n_0)\,n_0\sigma_{12} + (N-n_0)(N-n_0-1)\,\sigma_{22}. \qquad (13)$$

Die Summen σ_{ik} sind durch einen ähnlichen Kunstgriff herzustellen wie σ_1. Man hat nur durch additive Verknüpfung von je vier Trinomialreihen von dem Bau

$$\pm(u \pm v \pm w)^z; \quad (u = 1-q,\ v = w = q)$$

mittels passender Vorzeichenverteilung dafür zu sorgen, daß bloß die Glieder übrig bleiben, in denen die Exponenten von v und w die jeweils vorgeschriebene Geradheit oder Ungeradheit aufweisen. So ist beispielsweise

$$\sigma_{11} = \tfrac{1}{4}\{(u+v+w)^z + (u+v-w)^z + (u-v+w)^z + (u-v-w)^z\}.$$

Ähnlich für die beiden anderen. Man findet so

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{11} &= \tfrac{1}{4}[1 + 2(1-2q)^z + (1-4q)^z], \\ \sigma_{22} &= \tfrac{1}{4}[1 - 2(1-2q)^z + (1-4q)^z], \\ \sigma_{12} &= \tfrac{1}{4}[1 - (1-4q)^z]. \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

Zwischen den σ_{ik} besteht die Identität

$$\sigma_{11} + 2\sigma_{12} + \sigma_{22} = 1.$$

Wir setzen die Werte (14) in (13) ein und gehen dann, mit Benutzung von (12) sogleich zu dem eigentlich interessierenden mittleren Quadrat der Abweichung $n - \bar{n}$ über. Man findet mit Beachtung von (11) nach leichter Rechnung

$$\overline{(n-\bar{n})^2} = \overline{n^2} - (\bar{n})^2 = \frac{N}{4}\left[1 - \left(1 - \frac{4}{N}\right)^z\right] + \left(n_0 - \frac{N}{2}\right)^2\left[\left(1 - \frac{4}{N}\right)^z - \left(1 - \frac{2}{N}\right)^{2z}\right]. \quad (15)$$

Führen wir nun wieder die frühere Bezeichnungsweise ein ($R + k$, $2R$ statt n, N), so schreiben sich die Formeln (12) und (15)

$$\bar{k} = k_0\left(1 - \frac{1}{R}\right)^z, \qquad (9')$$

$$\left.\begin{aligned} \overline{(k-\bar{k})^2} &= \frac{R}{2}\left[1 - \left(1 - \frac{2}{R}\right)^z\right] + \\ &+ k_0^2\left[\left(1 - \frac{2}{R}\right)^z - \left(1 - \frac{1}{R}\right)^{2z}\right]. \end{aligned}\right\} \qquad (10')$$

Dies sind die exakten Mittelwertsformeln, welche, wie man sofort sieht, für großes R (und beliebiges z) in die Ausdrücke (9) und (10) übergehen.

§ 3. Vergleich der Ziehungsergebnisse mit der Theorie.

A. Der stationäre Zustand. (Häufigkeitsverteilung und mittlerer Fehler ε^2.)

Zur Verwertung kamen alle Ziehungen ausschließlich der in Tabelle I wiedergegebenen ersten 200. — In der folgenden Tabelle II enthält die erste Kolonne die Laufzahl $k = \frac{s}{2}$, d. i. also die halbe Urnendifferenz oder die Abweichung k des Inhaltes $R + k$ einer Urne vom durchschnittlichen Wert $R = 50$. Die zweite Kolonne gibt den fünfstelligen Briggschen Logarithmus des bei der Auswertung von Formel (3) benötigten Binomialkoeffizienten $\binom{2R}{R+k}$ für $2R = 100$. Vielleicht kann diese Angabe einem Kollegen lästige Rechnerei ersparen. Die Berechnung von w_k nach der Näherungsformel (5) gibt Abweichungen in der dritten Dezimale von $\log_{10} w_k$. — Die dritte Kolonne enthält die aus $z \cdot w_k$ $(z = 4800)$ erhältliche erwartete Häufigkeit, mit der unter z Ziehungen der Inhalt einer Urne den betreffenden Wert $R + k$ haben soll. Kolonne 4 und 5 enthalten die wirklich beobachteten Häufigkeiten bei $+k$ und $-k$; Kolonne 6 endlich gibt den Mittelwert, der mit den Angaben von Kolonne 3 übereinstimmen sollte.

Tabelle II.

$\pm k$	$\log_{10}\binom{100}{50 \pm k}$	$4800 \cdot w_k$	H_{+k}	H_{-k}	H_k
0	29,00386	382,1	443		443
1	28,99526	374,6	386	415	400,5
2	28,96946	353,0	365	323	344
3	28,92642	319,7	341	285	323
4	28,86613	278,2	301	252	276,5
5	28,78853	232,7	260	202	231
6	28,69325	187,0	204	156	180
7	28,58113	144,3	140	131	135,5
8	28,45117	107,0	98	105	101,5
9	28,30357	76,2	71	81	76
10	28,13820	52,1	44	62	53
11	27,95493	34,1	20	34	27
12	27,75300	21,5	8	18	13
13	27,53404	13,0	3	15	9
14	27,29606	7,5	3	15	9
15	27,03954	4,2	2	8	5
16	26,76398	2,3	0	2	1
17	26,46039	1,1	0	3	1,5
18	26,15539	$0{,}5_4$	0	3	1,5
19	25,82109	$0{,}2_5$	0	1	0,5
20	25,46795	$0{,}1_1$	0	0	0

Als auffällig ist zweierlei zu konstatieren: erstens die starken Abweichungen in der Nähe von $k = 0$, zweitens die bemerkenswerte Unsymmetrie $H_{+k} \neq H_{-k}$. Es ist dies um so auffälliger, als dasselbe Beobachtungsmaterial bei mehrfacher anderweitiger statistischer Bearbeitung sich als durchaus normal erwies. Zu bemerken ist allerdings, daß die vorliegende Art der Verwertung ungemein empfindlich ist gegen die bei so großem Zahlenmaterial fast unvermeidlichen Zählfehler. Ein Versehen in der „fortlaufenden Numerierung" (vgl. § 1) zu Beginn der Statistik kann auf längere Zeit den „Schwerpunkt" der Treppenkurve verschieben; und man ist nicht sicher, ob nicht, trotz mehrfacher Durchzählung

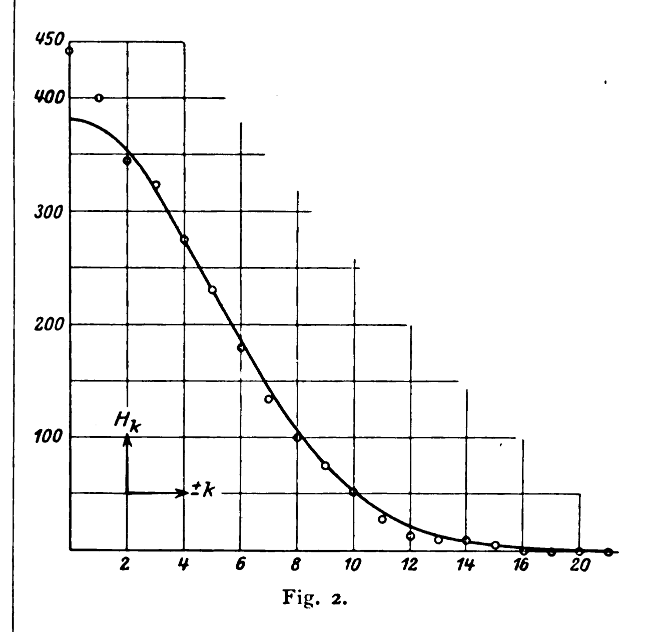


Fig. 2.

und Kontrolle ein oder das andere Versehen unkontrolliert blieb. Dies würde die Unsymmetrie verständlich machen, nicht aber, wie es scheint, die symmetrische Überhöhung der kleinen k-Werte, die am besten aus der in Fig. 2 enthaltenen graphischen Darstellung zu übersehen sind. Dabei ist k als Abszisse, $H_k = \frac{1}{2} \cdot (H_{+k} + H_{-k})$ als Ordinate eingetragen. Die ausgezogene Kurve entspricht den Angaben der Kolonne 3 (Formel 3). — Man sieht die Begünstigung der Werte $k = 0$ und $k = +1$, wobei die Benachteiligung ziemlich gleichmäßig auf die übrige Kurve aufgeteilt ist. —

Aus Tabelle II läßt sich leicht der „mittlere Fehler" $\varepsilon^2 = \frac{\Sigma k^2 H_k}{4800}$ errechnen. Statt des erwarteten Wertes $\frac{2R}{4} = 25$ ergibt sich $\varepsilon^2 = 23{,}54$.

Als Ergänzung zu Tabelle II mögen noch die folgenden Zahlenangaben über die Unwahr-

Tabelle III.

0	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9. Schritt
15,0	14,2	14,2	14,0	13,8	13,4	12,8	12,6	12,1	12,0
10.0	9,68	9,70	9,44	9,34	9,04	8,87	8,52	8,47	8,28
5,0	4,91	4,84	4,76	4,66	4,55	4,48	4,40	4,37	4,30

scheinlichkeit bzw. Seltenheit stärkerer Abweichungen des Urneninhaltes vom Mittelwert 50 dienen; schon bei der geringen Zahl von $2R = 100$ Spielsteinen ergibt sich nach (3), daß das einmalige Auftreten der im folgenden angeführten k-Werte erst innerhalb der darunter angegebenen Zahl von z Zügen zu erwarten ist:

$k =$	20	25	30	35	40	45	49
$z =$	$5\cdot 10^6$	$5\cdot 10^8$	$2\cdot 10^{11}$	$5\cdot 10^{14}$	$7\cdot 10^{18}$	$2\cdot 10^{24}$	$1\cdot 10^{32}$

B. Der nichtstationäre Zustand.

Zur Prüfung der in § 2 B und C angegebenen Theorie wurde die Aussage von Formeln (9) bzw. (9') herangezogen. Nach ihnen sollte auf einen herausgegriffenen Wert k_0 eine Reihe von k Werten folgen, die im Durchschnitt nach einer e-Potenz gegen den Wert $\overline{k} = 0$ abnehmen. Nach (9) oder (9') muß $\log_{10} \overline{k}$ als $f(z)$ aufgetragen eine Gerade ergeben, deren Neigung unabhängig vom jeweils gewählten Anfangswert k_0 gleich $\frac{1}{2,303 R}$ bzw. nach der exakten Formel (9') $-\lg_{10}\left(1 - \frac{1}{R}\right)$ sein muß.

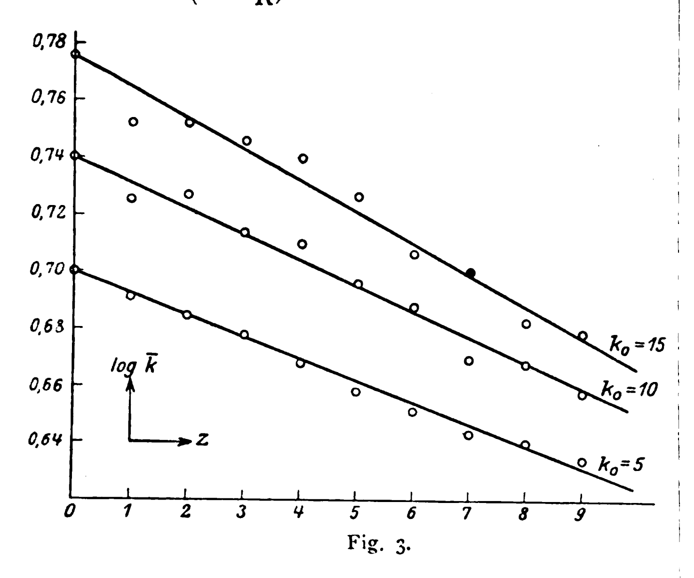


Fig. 3.

Dementsprechend wurden z. B. in jedem der zehn Fälle, wo nach Tabelle II k den Wert $k_0 = 15$ erreichte, die neun in der Ziehungsliste darauffolgenden k-Werte herausgeschrieben und gemittelt. Gleicherweise für die 106 Fälle, wo k den Wert $k_0 = 10$ hatte, und für 453 Fälle, in denen $k_0 = 5$ war. Tabelle III enthält diese drei Reihen für $\overline{k}$. — Fig. 3 gibt $\log_{10} \overline{k}$ als $f(z)$. (Die Ordinatenbezifferung gilt nur für die unterste Kurve $k_0 = 5$; die beiden anderen sind zur Platzersparnis parallel zu sich selbst nach unten geschoben.)

Die drei nach Augenmaß durchgelegten Geraden haben die Neigung (von unten nach oben): 0,0077, 0,0090, 0,0110; ohne Rücksicht auf das schwer einzuschätzende Gewicht gemittelt, erhält man 0,0092, während der geforderte Wert $\frac{1}{2,303 \cdot 50} = 0,00868$ wäre, bzw. 0,00877 nach der exakten Formel (9').

Graz, Physikal. Institut der Technischen Hochschule, und Zürich, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 10. März 1926.)

Über Depolarisation von Resonanzstrahlung durch schwache Magnetfelder.

Von V. v. Keußler.

Die Beeinflussung des Polarisationszustandes der Resonanzstrahlung des Quecksilber- und Natriumdampfes durch schwache Magnetfelder ist hauptsächlich von Wood und Ellet und von W. Hanle untersucht worden. Die Resultate sind in einer Reihe von Publikationen diskutiert worden[1]). Es hat sich herausgestellt, daß schon sehr schwache Magnetfelder (bei Quecksilber etwa 1 Gauß, bei Natrium von der Größenordnung 10 Gauß) einen großen Einfluß auf die Polarisation ausüben können, und zwar in einer dem Zeemaneffekt vollkommen analogen Weise. Dabei ergeben sich aus der klassischen Theorie zwangsläufig alle durch das Magnetfeld hervorgerufenen Erscheinungen. Nach Bohr[2]), W. Hanle[3]) und W. Heisenberg[4]) sind sie auch vom Standpunkt der Quantentheorie verständlich. Nur in einem Falle liegt zwischen

1) Literaturangaben siehe im zusammenfassenden Bericht von W. Hanle, Ergebnisse d. exakt. Naturw. **4**, 214, 1925.
2) N. Bohr, Naturwissenschaften **12**, 115, 1924.
3) W. Hanle, Zeitschr. f. Phys. **30**, 93, 1924.
4) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **31**, 617, 1925.

den Forderungen der klassischen Theorie und den Meßergebnissen von Wood und Ellet eine Unstimmigkeit vor, nämlich beim Gang der Depolarisation durch ein Magnetfeld, das senkrecht zum elektrischen Lichtvektor und parallel zur Beobachtungsrichtung orientiert ist.

Um für jede Größe und Richtung des Magnetfeldes den Polarisationsgrad und die Lage der Polarisationsebene der Resonanzstrahlung zu berechnen, muß man die Bewegung untersuchen, die ein isotrop gebundenes Elektron im Magnetfelde unter dem Einfluß des elektrischen Wechselfeldes des erregenden Lichtes ausführt. Da die Breite der erregenden Linie groß ist gegenüber der Breite der Resonanzkurve der dabei entstehenden erzwungenen Schwingung, kann man, um die Rechnung zu erleichtern und zugleich den tatsächlichen Verhältnissen gerecht zu werden, die Schwingung unter der Einwirkung eines kontinuierlichen Spektrums erfolgen lassen, wobei man im Hinblick auf die schmale Resonanzkurve für alle Frequenzen des erregenden Lichtes die gleiche Amplitude annehmen darf. Wird in der Richtung eines Magnetfeldes beobachtet, welche senkrecht zum elektrischen Vektor des erregenden Lichtes orientiert ist, so nimmt nach einer von Herrn Wentzel und dem Verfasser unter obigen Voraussetzungen in Anschluß an Voigt[1]) ausgeführten Rechnung die Polarisation ab nach der Beziehung

$$P = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\mathfrak{o}^2}{\mu^2}}}, \tag{1}$$

wo P den Polarisationsgrad $= \frac{\text{polaris. Intensität}}{\text{Gesamtintensität}}$, $\mathfrak{o}$ die Larmorfrequenz im Magnetfelde, μ die Dämpfungskonstante der Schwingung bedeutet. Gleichzeitig findet eine Drehung der Polarisationsebene um den Winkel ϑ statt gemäß

$$\vartheta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{\mathfrak{o}}{\mu}. \tag{2}$$

Unter den gleichen Voraussetzungen, jedoch durch einen etwas anderen Ansatz, gelangt G. Breit[2]) zum gleichen Resultat, wobei er für ϑ die Beziehung (2), für die Polarisationsabnahme einen von P abweichenden Ausdruck erhält. Der Unterschied entsteht dadurch, daß G. Breit als „Polarisation" das Intensitätsverhältnis $\frac{J_x - J_y}{J_x + J_y}$ definiert, wenn die x-Achse des Koordinatensystems parallel dem elektrischen Vektor des erregenden Lichtes, die z-Achse parallel dem Magnetfelde gerichtet ist. Er bekommt

$$\frac{J_x - J_y}{J_x + J_y} = \frac{1}{1 + \frac{\mathfrak{o}^2}{\mu^2}}. \tag{3}$$

Auch Eldridge[1]) erhält unter Benutzung eines halbklassischen Modells das gleiche Resultat.

Der Verlauf von (1), (2) und (3) ist in Fig. 1 dargestellt.

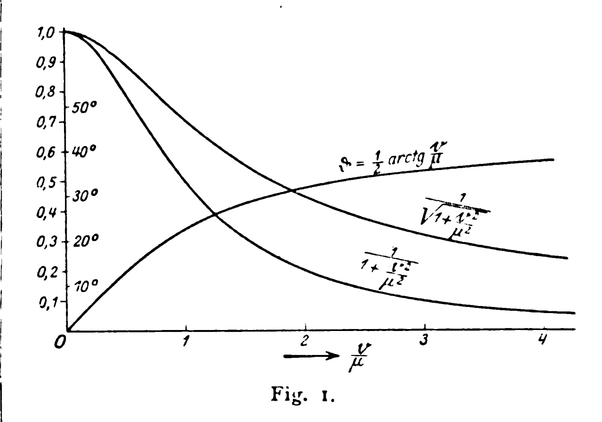


Fig. 1.

Der Winkel ϑ ist die von Hanle[2]) bei Quecksilber beschriebene Drehung der Polarisationsebene. Sie beträgt nach seinen Angaben bei $^1/_2$ Gauß ca. 20°. Eine entsprechende Drehung bei Natrium ist von A. Ellet[3]) beobachtet, wobei für kleine Winkel ein linearer Zusammenhang zwischen ϑ und dem Magnetfelde gefunden wird.

Der von Breit und Eldridge angegebene Ausdruck (3) ist gerade das, was Wood und Eldridge als Polarisationsgrad messen, denn sie vergleichen die Intensitäten zweier von einem Doppelbildprisma erzeugten Bilder, wobei das Doppelbildprisma während der Dauer der ganzen Meßreihe eine feste Stellung einnimmt. Nach ihren Messungen erfolgt die Abnahme von $\overline{P} = \frac{J_x - J_y}{J_x + J_y}$ nicht nach (3), sondern exponentiell

$$\overline{P} = \overline{P}_0 e^{-aH},$$

wenn H die Stärke des Magnetfeldes bedeutet, und $\overline{P}_0$ und a für Quecksilber, bzw. für Natrium charakteristische Konstanten sind.

Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu der oben skizzierten Theorie, doch kann man nach Breit die Theorie dem von Wood und Ellet beobachteten Zusammenhange zwischen Polarisation und Magnetfeld anpassen, wenn man annimmt, daß die Abklingung des Oszillators nicht exponentiell, sondern nach einem anderen Gesetz

1) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. Leipzig 1908, S. 125.
2) G. Breit, Journ. of Opt. Soc. 10, 439, 1925.

1) J. A. Eldridge, Phys. Rev. 24, 234, 1924.
2) W. Hanle, l. c.
3) A. Ellet, Journ. of Opt. Soc. 10, 427, 1925.

erfolgt. Auch durch Modifikation des Eldridgeschen Modells und durch neue Annahmen über den Emissionsvorgang sucht Breit dem Ergebnis von Wood und Ellet gerecht zu werden.

Indessen ist zu bedenken, daß die Versuche von Wood und Ellet rein qualitativer Natur sind. Bei Natrium ist die Polarisation so schwach, daß schon dadurch ihre genaue Bestimmung wesentlich erschwert wird. Bei Quecksilber wird zur Bestimmung der Polarisation das Verhältnis der Intensitäten der beiden durch das Doppelbildprisma erzeugten Bilder dem umgekehrten Verhältnis der Belichtungszeiten gleichgesetzt, die so gewählt sind, daß die Schwärzung des schwächeren Bildes bei längerer Belichtung der des stärkeren Bildes bei kürzerer Belichtung gerade gleichkommt. Das Schwarzschildsche Schwärzungsgesetz findet dabei anscheinend keine Berücksichtigung. Aus den in den Arbeiten von Wood und Ellet reproduzierten Kurven ist ersichtlich, daß die Meßgenauigkeit höchstens einige Prozent beträgt. Aus diesen Gründen scheinen ihre Messungen für quantitative Schlüsse über den Verlauf der Depolarisation und der mit ihr verbundenen Drehung nicht geeignet.

Überhaupt bietet das photographische Verfahren schon wegen seiner Umständlichkeit nur wenig Aussicht, uns volle Klarheit über den Depolarisationsvorgang zu verschaffen. Durch Anwendung der lichtelektrischen Photometrie ist es aber dem Verfasser gelungen, zuverlässiges Material zu dieser Frage zu erhalten. Die dabei angewandte Methode soll im Folgenden kurz angegeben werden.

Das Licht, dessen Polarisationszustand untersucht werden soll, tritt durch einen drehbaren ultraviolettdurchlässigen Nicol in eine empfindliche Photozelle für Ultraviolett. Der vom Nicol durchgelassene Anteil der Intensität ist dem Ausschlag des mit der Zelle verbundenen Elektrometers proportional. Ist das zu untersuchende Licht vollständig polarisiert, so erhält man durch Messung der Intensität bei verschiedenen Stellungen des Nicols eine $\sin^2$-Kurve. Ist die Polarisation unvollständig, so überlagert sich eine konstante Intensität und die $\sin^2$-Kurve liegt in einer gewissen Höhe über der Abszisse. Der Polarisationsgrad berechnet sich dann aus der Größe des Maximums und der Größe des Minimums der Kurve zu

$$P = \frac{J_{\max} - J_{\min}}{J_{\max} + J_{\min}}.$$

Die jeweilige Lage der Polarisationsebene wird aus der Lage eines Maximums bzw. eines Minimums ermittelt. Ist sie bekannt, so genügen zur Berechnung des Polarisationsgrades nur zwei Messungen: die eine bei einer Maximum-, die andere bei einer Minimumstellung des Nicols.

Da die bei dieser Methode der Polarisationsmessung entstehenden Fehler hauptsächlich durch Schwankungen der Intensität des Resonanzlichtes verursacht sind, wurde durch geeignete Maßnahmen für ein möglichst konstantes Brennen der zur Erregung der Resonanzstrahlung dienenden Quecksilberlampe gesorgt.

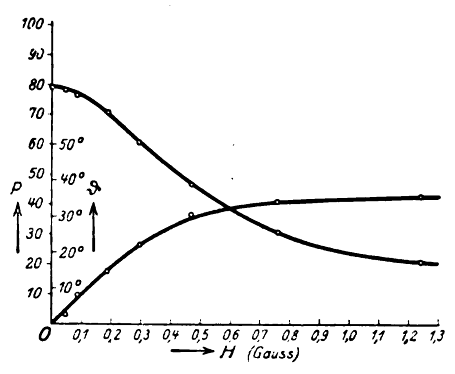


Fig. 2.

In Fig. 2 ist der erhaltene Zusammenhang dargestellt zwischen dem Polarisationsgrad und dem Drehwinkel einerseits und dem Magnetfeld andererseits, welches parallel der Beobachtungsrichtung vom Beobachter zum Resonanzgefäß verläuft. Wird das Magnetfeld kommutiert, so erfolgt die Drehung im entgegengesetzten Sinne;

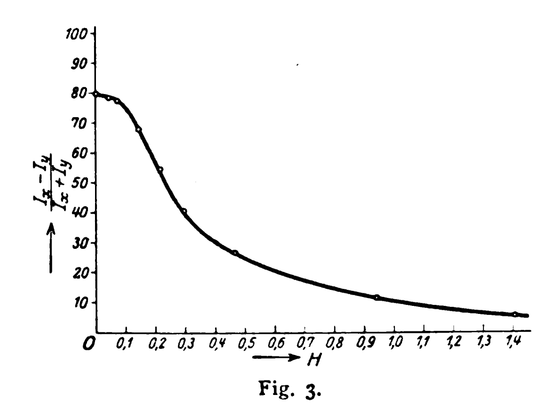


Fig. 3.

die Depolarisationskurve liegt symmetrisch zur Ordinate. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß sowohl die Depolarisation, als auch die Drehung genau nach den Formeln (1) und (2) erfolgt.

Um eine der Wood-Elletschen Kurve vollkommen entsprechende Kurve zu erhalten, wurde das von ihnen als Polarisation gemessene Intensitätsverhältnis $\frac{J_x - J_y}{J_x + J_y}$ in Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes bestimmt (Fig. 3). Auch hier ergibt sich wieder vollkommene Überein-



stimmung mit der Rechnung. Von einem exponentiellen Abfall ist keine Rede.

Die soeben beschriebene Messung der Depolarisation und der mit ihr verbundenen Drehung bietet einen Weg zur genauen Bestimmung der Abklingungskonstante 2μ, und der ihr reziproken Abklingungszeit (Verweilzeit) τ. Da die Zeemanaufspaltung der Quecksilberlinie 2536,7 als einer einem Übergange aus einem $2\,p_2$- in einen $1\,S$-Zustand entsprechenden Linie $^3/_2$ der normalen Aufspaltung beträgt, muß man auch bei der Berechnung von 2μ statt der normalen Larmorfrequenz eine $^3/_2$-fache benutzen. Es ergibt sich dann

$$2\mu = 0{,}88 \cdot 10^7\ \mathrm{sec}^{-1}$$
$$\tau = 1{,}13 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{sec}$$

in guter Übereinstimmung mit dem von W. Wien[1]) aus Messungen der Abklingung des Leuchtens von Quecksilberkanalstrahlen gewonnenen Wert

$$2\mu = 1{,}02 \cdot 10^7\ \mathrm{sec}^{-1}.$$

Es muß jedoch dahingestellt bleiben, ob die Benutzung der $^3/_2$-fachen Larmorfrequenz berechtigt ist, denn durch eine neuere Untersuchung von Wood[2]) ist nachgewiesen, daß die Linie 2536,7 keine Einfachlinie ist, sondern aus fünf Komponenten besteht. Die wenigen bisher vorliegenden Beobachtungen von Wood über die Beeinflussung dieser Einzelkomponenten durch Magnetfelder reichen nicht aus, um bindende Schlüsse über die Art ihrer Zeemaneffekte ziehen zu können.

Die hier wiedergegebenen Kurven sind bei einer Temperatur des Quecksilbers von -21^0 aufgenommen. Der Druck des Quecksilberdampfes bei dieser Temperatur beträgt nur $2 \cdot 10^{-5}$ mm. Unter diesen Bedingungen wurde der Polarisationsgrad bei Abwesenheit eines Magnetfeldes zu 79,5 Proz. gemessen. Der Unterschied gegenüber dem Wood-Elletschen Wert von 90 Proz. ist aller Wahrscheinlichkeit nach durch die von den beiden Forschern benutzte Art der photographischen Photometrierung und durch die Ungenauigkeit ihrer Messungen verursacht.

Mit wachsendem Dampfdruck nimmt die Polarisation ab, was, wie sich auch durch Versuche zeigen ließ, der Hauptsache nach durch sekundäre Resonanz im Gefäß verursacht ist. Sie beträgt bei Zimmertemperatur, also bei einer Erhöhung des Dampfdruckes um das 50-fache, noch ca. 40 Proz. Eine Extrapolation für unendlich kleinen Dampfdruck ergibt nicht 100 Proz., wie man auf Grund des bisher vorliegenden Materials erwarten sollte, sondern nur ca. 80 Proz. Diese Frage wird in der demnächst erscheinenden ausführlichen Veröffentlichung genau erörtert werden.

Die hier beschriebene Methode zur Untersuchung der Polarisation im Ultraviolett bietet die Möglichkeit, auch andere Erscheinungen an polarisierte Resonanzstrahlung, z. B. die Depolarisation durch Zusatzgase, quantitativ zu erfassen. Solche Versuche sind gegenwärtig im Gange.

Vorliegende Untersuchung ist im Physikalischen Institut der Universität Hamburg begonnen, im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München fortgeführt worden. Herrn Prof. Dr. P. P. Koch und Herrn Geheimrat Prof. Dr. J. Zenneck möchte ich für entgegenkommendste Überlassung aller Mittel und Einrichtungen ihrer Institute meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Herrn Prof. P. P. Koch bin ich außerdem für die leihweise Überlassung der benutzten Polarisationsoptik zu Dank verpflichtet. Den in München benutzten Quarzbrenner und ein Teil der Quarzlinsen und Quarzplatten verdanke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

München, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, März 1926.

(Eingegangen 30. März 1926.)

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 73, 483, 1924.
2) R. W. Wood, Phil. Mag. 50, 761, 1925.

Graphische Darstellung und Integration von ins Unendliche laufenden Kurven.

Von G. Kull.

Um für Kurven, die in der Nähe des Koordinaten-Ursprungs einen steilen, gegen die Ferne hin hingegen einen flachen, in die Länge sich ziehenden Verlauf haben, auf gedrängtem Raume eine übersichtliche Darstellung gewinnen zu können, pflegt man eine Skalenverzerrung in Anwendung zu bringen, dergestalt, daß man auf der einen, der Abszissenachse, nicht die wahren Abszissenbeträge, vielmehr die Logarithmen der wahren Beträge aufträgt. Hierdurch wird der Kurvenverlauf im Bereich der niederen Abszissenwerte in die Breite gezogen, im Bereich der hohen Abszissenwerte hingegen zusammengedrängt: zur Erleichterung einer solchen Kurvendarstellung hat man gefächelte Liniennetze (sonst Millimeter-Papier genannt) mit logarithmischer Skala in der X-Richtung (oder auch sowohl in der X- wie Y-Richtung) hergestellt. — Im Schema der Fig. 1 ist an die X-Achse sowohl eine normale (oben) als auch eine logarithmische (unten) Skala angetragen und es ist in das Schema, mit Benutzung der einen oder anderen Skala,

je eine Darstellung der gemeinen und der kubischen Parabel und der gemeinen Hyperbel eingetragen, die gewöhnliche Darstellung mit ausgezogenen Linien, die logarithmische mit gestrichelten bzw. punktierten.

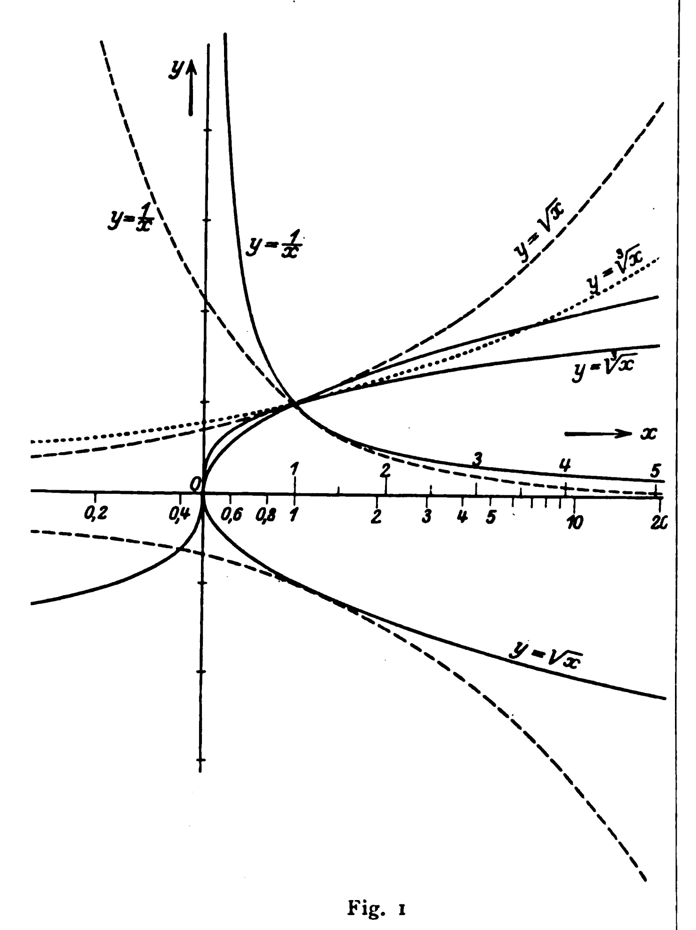


Fig. 1

Ein häufig störender Mangel der Kurvendarstellung im logarithmischen Liniennetz liegt darin, daß die Nullstelle der logarithmischen Skala in unendliche Ferne gerückt ist ($\log 0 = -\infty$) und daß die negativen Abszissenbeträge imaginär werden ($\log(-1) = i$). In vielen Fällen ist der Kurvenverlauf gerade in der Nähe der Nullstelle der Skala, rechts und links derselben, von besonderem Interesse: das in-unendliche-Ferne-Gerückt-sein der Nullstelle bringt mit sich, daß die Kurven in zwei Zweige zerfallen, einen positiven und einen negativen, deren jeder für sich aufzuzeichnen ist, und die beide je nach links und rechts hin in unendliche Ferne laufen (s. die kubische Parabel, Fig. 1, für die der positive Zweig punktiert in die Figur eingetragen ist). Zur (etwa erforderlichen) Veranschaulichung des Verlaufs der Kurve durch die Nullstelle und zu beiden Seiten derselben ist dann noch ein drittes in ein gewöhnliches Liniennetz einzuzeichnendes Schaubild nötig.

Für manche Kurven in der Statistik (z. B. tägliche Niederschlagsmenge, tägliche Wassermenge kleiner Wasserläufe), die zwischen großen und sehr kleinen Ordinatenhöhen oszillierend hin- und hergehen, wäre eine Skala-Verzerrung in der in Rede stehenden Art zwar erwünscht, die Anwendung der logarithmischen Skala ist für solche Kurven aber aus dem Grunde mißlich, weil das in-unendliche-Ferne-Gerückt-sein der Null-Linie die Anschaulichkeit der Bilder allzu sehr beeinträchtigen würde.

Weiter hat man es des öfteren mit Kurven zu tun, bei denen der Verlauf bis in die unendliche Ferne hin Punkt für Punkt von Interesse ist; dies gilt z. B. dann, wenn die eine der beiden Veränderlichen gebildet ist durch das Verhältnis zweier gleichartiger Größen, von denen ebenso die eine wie die andere den Wert null annehmen kann (z. B. kann in einer „Stoß"-Aufgabe vorgeschrieben sein, das Verhältnis der Massen der beiden zusammenstoßenden Körper m_1/m_2 sich verändern zu lassen zwischen den Grenzen $0/1$ und $1/0$, d. h. zwischen 0 und ∞). Für solche Kurvendarstellungen ist derjenige

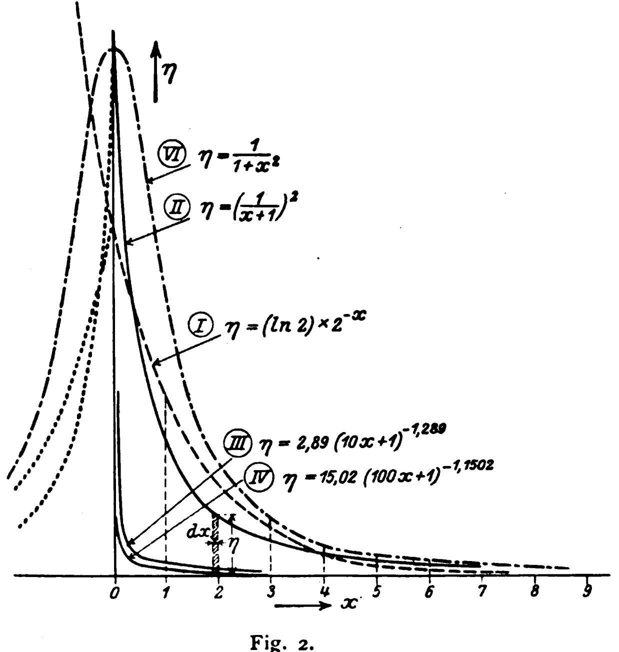


Fig. 2.

Grad der Zusammendrängung der hohen Skalenwerte, wie ihn die logarithmische Skala liefert, nicht zureichend, vielmehr wäre hier zu verlangen, daß die Skalenstelle „null" und die Skalenstelle „unendlich-fern" auf dem Zeichenblatte gleichmäßig gut zugänglich seien.

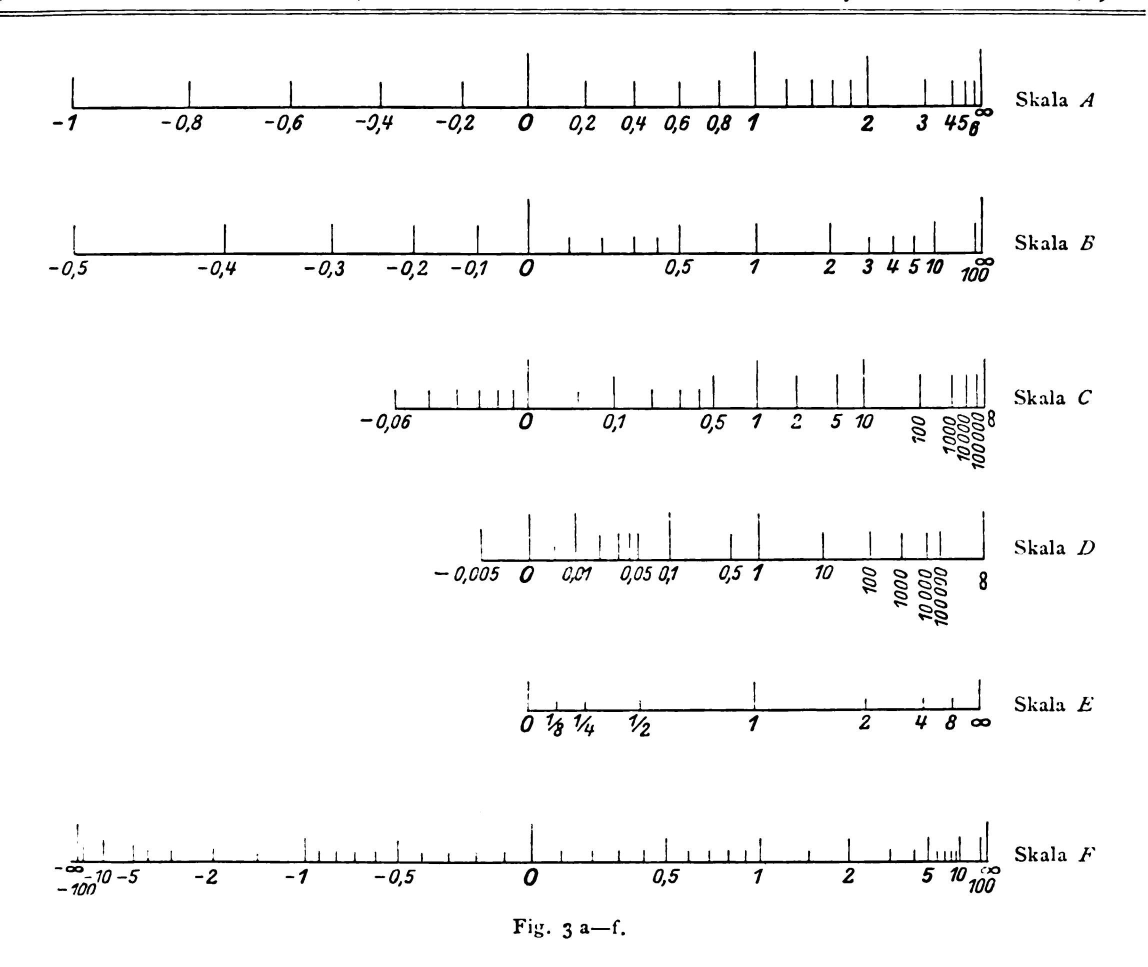


Fig. 3 a—f.

Die Erfordernisse, die im Obigen ausgesprochen liegen, können dadurch befriedigt werden, daß man zur Erzielung der angestrebten Skala-Verzerrung statt der log-Funktion eine solche Funktion von x in Anwendung bringt, die sowohl für $x = 0$, als für $x = \infty$ einen endlichen Wert (für $x = 0$ zweckmäßig den Wert 0) hat. Eine solche Funktion ist z. B. $y = \int_0^x e^{-x} dx$, die sich in der Spezialform $y = \ln 2 \int_0^x 2^{-x} dx$ für den vorliegenden Zweck aus dem Grunde besonders eignet, weil für diese letztere Funktion gilt:

$$f(0) = 0, \quad f(\infty) = 1,$$

$$f(1) = \frac{f(0) + f(\infty)}{2} = \frac{1}{2},$$

$$f(2) = \frac{f(1) + f(\infty)}{2} = \frac{3}{4},$$

$$f(3) = \frac{f(2) + f(\infty)}{2} = \frac{7}{8}$$

usw.

womit gegeben ist, daß die Skalenstelle „1" in die Mitte zwischen die Skalenstellen „0" und „∞", die Skalenstelle „2" in die Mitte zwischen die Skalenstellen „1" und „∞" usw. fällt. In Fig. 3a ist eine in solcher Art zustande kommende Skala A zur Darstellung gebracht; die Länge jedes Skalenintervalls ist bestimmt durch die Größe des je-zugehörigen Flächenstücks unter der Kurve

$$\eta = (\ln 2) \cdot 2^{-x} \qquad \text{(I)}$$

siehe Fig. 2[1]). — Die Stellen „1", „2", „3" usw.

1) Läßt man in der Funktion $\eta = (\ln \mu) \cdot \mu^{-x}$ das μ, das oben den Wert 2 hat, auf 1,072 und weiter auf 1,00695 abnehmen, so liefert die Funktion eine Zerrskala, bei der in der Mitte zwischen den Stellen „0" und „∞" das eine Mal „10", das andere Mal „100" steht; läßt man μ noch weiter, gegen 1 hin, abnehmen, so rücken höhere und höhere Zahlen in die Skalenmitte; läßt man schließlich μ eins werden, so kommt jeder Skalenstelle zwischen „0" und „∞" der Wert „∞" zu; das bedeutet eine derart starke Skalenverzerrung, daß vor dem „hereingeholten" Unendlichkeitsbereich der Endlichkeitsbereich auf einen einzigen Punkt, den Nullpunkt des Systems, zusammengeschrumpft ist. — Läßt man andrerseits μ wachsen, zunächst auf die Werte 1024 und $1{,}2065 \times 10^{30}$, so tritt an die Stelle zwischen „0" und „∞" die Zahl 1/10 bzw. 1/100; läßt man μ weiter wachsen, so treten immer kleinere Zahlwerte an die besagte Stelle. Läßt man μ schließ-

dieser Skala können selbstverständlich, je nach Bedarf, auch als Stellen „10“, „20“, „30“ usw., oder als Stellen „100“, „200“, „300“ usw. angesprochen werden.

Die Intervalle-Verjüngung gegen die Ferne hin ist bei der Skala nach Fig. 3a, wie ersichtlich, eine sehr starke, derart, daß die Skale für viele Kurven wenig schöne Bilder liefern wird. Weniger stark nach der Ferne hin sich verjüngende Skalen liefern die Funktionen

$$y = \int_0^x (x+1)^{-2} dx,$$

$$y = 2{,}89 \int_0^x (10x+1)^{-1{,}289} dx,$$

$$y = 15{,}02 \int_0^x (100x+1)^{-1{,}1502} dx.$$

Die Länge der Skalenintervalle ist auch hier, ähnlich wie oben, bestimmt durch die Größe des je = zugehörigen Flächenstücks unter den Kurven

$$\eta = (x+1)^{-2}, \qquad \text{(II)}$$

$$\eta = 2{,}89(10x+1)^{-1{,}289}, \qquad \text{(III)}$$

$$\eta = 15{,}02(100x+1)^{-1{,}1502}. \qquad \text{(IV)}$$

Diese Kurven (in X-Richtung verschobene Hyperbeln) sind in Fig. 2 ausgezogen gezeichnet. Die mit Hilfe derselben zu gewinnenden „Zerrskalen“ B, C, D sind in Fig. 3b, c, d zur Darstellung gebracht; auch bei diesen Skalen liegen, wie ersichtlich, die Skalenstellen „1“ in der Mitte zwischen den Stellen „0“ und „∞“ und es könnten die Stellen „1“ auch als Stellen „10“ oder „100“ usw. angesprochen werden.

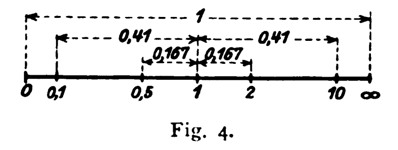


Fig. 4.

Die Skala B, Fig. 3b, weist die aus beistehender Fig. 4 ersichtliche Symmetrie in bezug auf die Skalenstelle „1“ auf; der Verf. bezeichnet sie aus diesem Grunde als „harmonische Zerrskala“. Diese Skala weist noch eine weitere besondere Eigentümlichkeit auf; wenn man von ihrer „0“-Stelle aus eine normale Skala in der Weise herstellte, daß die Intervallierung, wie sie an der „0“-Stelle besteht, gleichschrittig fortgesetzt wird, so fällt die Stelle „1“ der so entstehenden normalen Skala mit der Stelle „∞“ der Zerrskala zusammen.

Überraschenderweise führt noch ein zweiter ganz andersartiger Weg zu der „harmonischen Zerrskala“ B. Läßt man in dem Ausdruck $\int_1^\infty \mathfrak{x}^{-\lambda} d\mathfrak{x} = \mu$ (Integralfläche unter Hyperbeln verschiedenen Grades) das μ alle Werte zwischen 0 und ∞ durchlaufen, und betrachtet man diese Werte als Intervalle der normalen Skala, so sind die reziproken Werte der je-zugehörigen Beträge λ nichts anderes als die entsprechenden Intervalle der „harmonischen Zerrskala“ (für $\lambda = 1$ wird $\mu = \infty$, für $1/\lambda = 0$, also $\lambda = \infty$ wird $\mu = 0$; die Hyperbel unendlich hohen Grades: $\mathfrak{y} = \mathfrak{x}^{-\infty}$ fällt mit dem Achsenkreuz zusammen; ihre Integralfläche ist null). Die theoretische Bedeutung dieses empirisch gefundenen Zusammenhangs ist dem Verf. nicht bekannt.

Eine primitive, für manche Zwecke aber recht wohl genügende „Zerrskala“ E, Fig. 3e, kann man noch dadurch gewinnen, daß man die Stelle „1“ in die Mitte zwischen „0“ und „∞“ setzt, die Stellen „$^1/_2$“ und „2“ in die Mitte zwischen „0“ und „1“ bzw. zwischen „2“ und „∞“ usw.

Die Skalen, wie in Fig. 3 dargestellt, können unmittelbar benutzt werden zur Gewinnung von Liniennetzen für die Darstellung solcher Kurven, deren Verlauf nur im positiven Bereich praktische Bedeutung hat. So sind z. B. in das Liniennetz der Fig. 5a, das in der Art zustande gekommen ist, daß die Skala A in der X- und Y-Richtung aufgetragen worden ist, dieselben Kurven wie in Fig. 2 eingetragen. Für die ähnlichen Darstellungen der Fig. 5b, c und d sind in ähnlicher Art die Skalen B, C und D benutzt. — Es sind hier die Linien $x = \infty$ und $y = \infty$ als zwei getrennte Linien dargestellt, die aufeinander senkrecht stehen; in Wahrheit fallen diese zwei Linien in positiven Raumzwickel der Koordinatensysteme der Fig. 5 in eine einzige Linie zusammen, die unendlich ferne Gerade, die hier als Kreislinie darzustellen wäre (s. Fig. 5*), womit gegeben ist, daß alle Netzlinien als Mittelding zwischen Gerade und Kreislinie, d. h. als Ellipsenlinien darzustellen wären. — Für die Aufzeichnung solcher Kurven, die an X- oder Y-Achse asymptotisch anlaufen, kann dies übersehen werden.

Für die Darstellung solcher Kurven, deren Verlauf auch im negativen Bereich von Interesse ist, kann man die Zerr-Skala, wie sie von der

lich ∞ werden, so ist alsdann zugleich der Unendlichkeitsbereich und der ganze Endlichkeitsbereich in die Stelle hineinverschrumpft, die zuvor als Stelle „∞“ anzusprechen war: denkt man sich die Skala auf X- und Y-Achse eines Koordinatensystems, und zwar in positiver und negativer Richtung, aufgetragen, siehe Fig. 6*, so hat man es dann statt mit einer Stelle „∞“ mit einer „Kreislinie ∞“ (sonst unendlich ferne Gerade genannt) zu tun; das was alsdann von dieser Kreislinie, in welche die besagten beiden Bereiche verschrumpft sind, umschlossen wird, ist nichts anderes, als der ins Räumliche hinausgezogene, hinausgezerrte Nullpunkt, ein „gedehntes Nichts“.

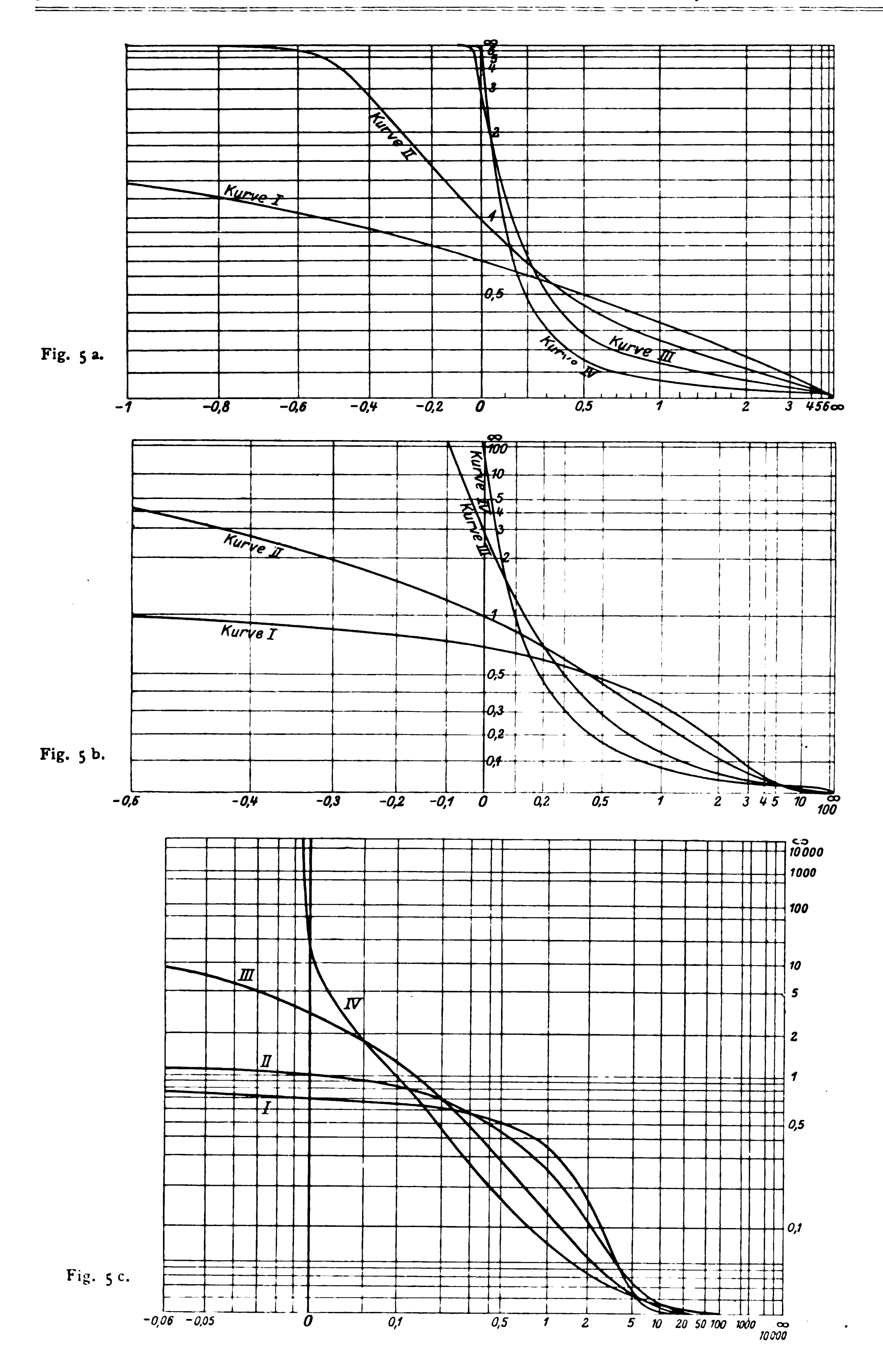


Fig. 5 a.

Fig. 5 b.

Fig. 5 c.

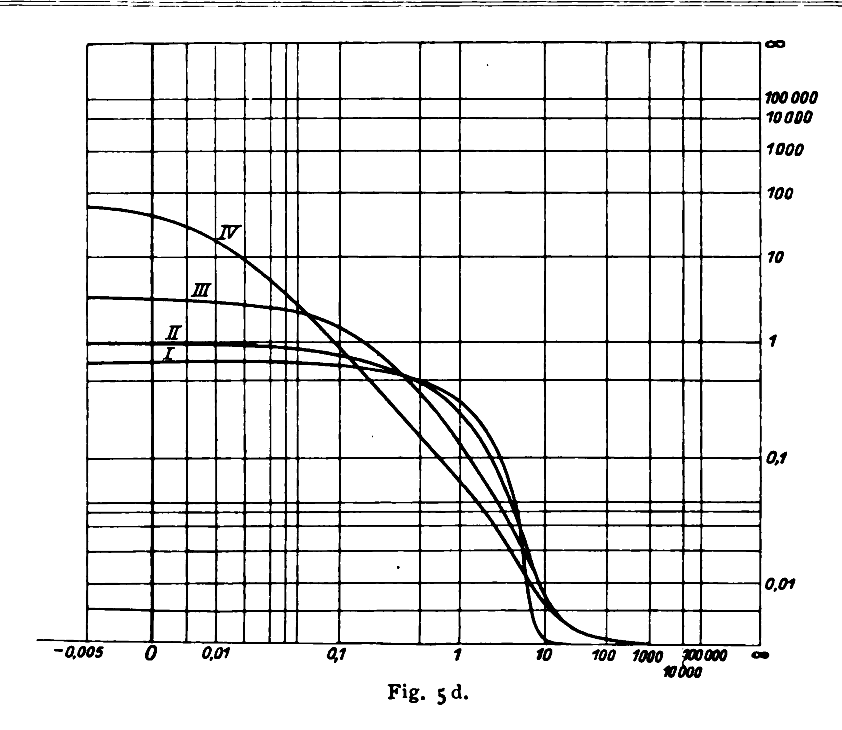


Fig. 5 d.

Nullstelle aus nach der positiven Richtung aufgetragen wird, — spiegelbildartig — auch nach der negativen Richtung hin auftragen. Einer in solcher Art zustande kommenden Zerrskala haftet natürlich eine Unstrenge an insofern, als

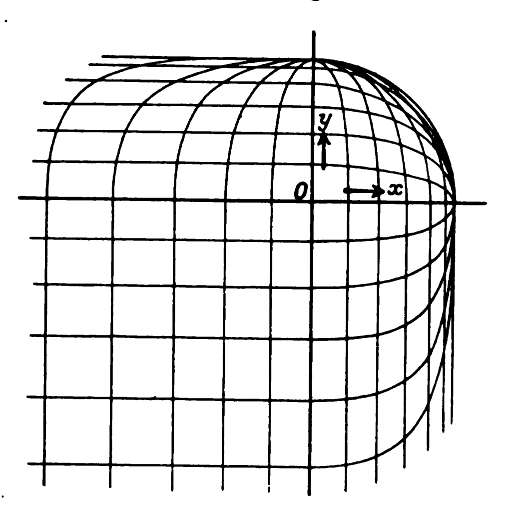


Fig. 5*. Ebenes, verzerrtes Liniennetz.

die Integralfläche, nach deren einzelnen Flächenstücken die Intervalle der Skala bestimmt sind, hier dann nicht von einer geschlossenen Kurve begrenzt wird, vielmehr von einer solchen, die in der Mitte einen Knick aufweist, wie dies durch die punktierten Linien in Fig. 2 zur Anschauung gebracht wird. Diese Unstrenge hat aber, solange es sich nur um übersichtliche Darstellung von Schaulinien handelt, kaum etwas zu bedeuten. Immerhin aber ist es ohne besondere Schwierigkeit möglich, eine nach der positiven und negativen Richtung symmetrisch sich erstreckende Zerrskala herzustellen, die mit einer solchen Unstrenge nicht behaftet ist, nämlich mit Hilfe der Kurvengleichung $\eta = \frac{1}{1+x^2}$ (s. Fig. 2, VI, strichpunktiert), bzw. der Integralfunktion

$$y = \frac{2}{\pi}\int_0^x \frac{dx}{1+x^2} = \frac{2}{\pi} \operatorname{arc\,tang} x\Big)_0^x;$$

die Skala ist in Fig. 3 als Skala F eingezeichnet, sie ist der Skala B sehr ähnlich und sie weist auch einen ähnlich-solchen harmonischen Aufbau auf, wie mit Fig. 4 für Skala B gezeigt. Ausgehend von der allgemeineren Form $y = \int_0^x (1+x^2)^{-\lambda} dx$ könnte man noch weitere symmetrische Skalen, die hinsichtlich des Charakters der Skala-Verzerrung den Skalen C und D ähnlich wären, gewinnen; es wäre zu setzen $0{,}5 < \lambda < 1$; mit $\lambda = 0{,}5$ würde die Fläche zwischen 0 und ∞ unendlich groß werden[1]).

1) Gibt man in dem Ausdruck $\frac{2}{\pi}\int_0^\infty (1+x^2)^{-\lambda} = \mu$ dem Zeichen λ verschiedene Werte zwischen ∞, 1 u. 0,5 womit sich für den Ausdruck $\frac{1}{2\lambda}$ (siehe beist. Figur) Werte zwischen 0, $\frac{1}{2}$ und 1 ergeben, so nimmt μ verschiedene

$\frac{1}{2\lambda} = 0 \quad \frac{1}{2} \quad 1$

$\mu = 0 \quad 1 \quad \infty$

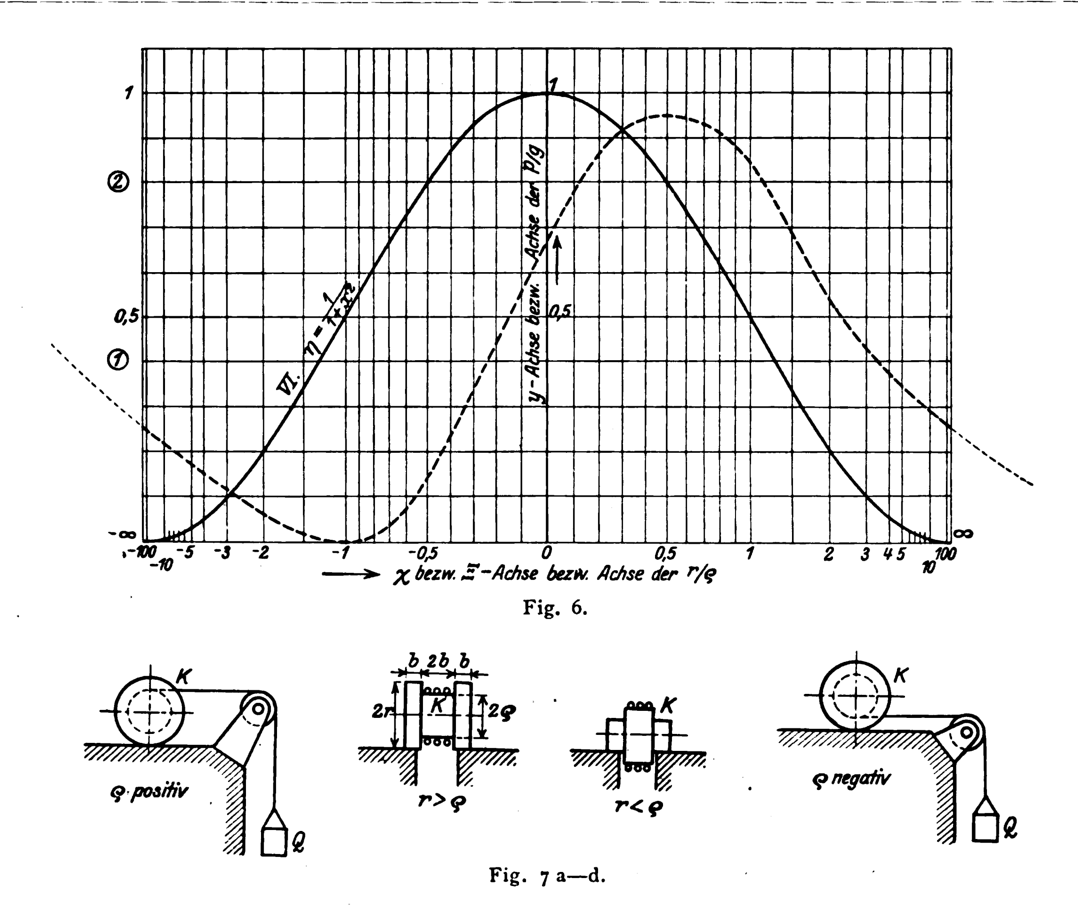


Fig. 6.

Fig. 7 a—d.

Die rechnerische Integration für beliebiges λ (zwischen 0,5 und 1) wäre sehr schwierig; mit Hilfe des unten angegebenen graphischen Integrationsverfahrens läßt sich die Aufgabe sehr leicht lösen; trotzdem glaubte der Verf. darauf verzichten zu sollen, im Rahmen dieser Arbeit solche Skalen noch zu geben. Sollte sich eine die Herstellung von Sonderdrucken lohnende Nachfrage nach den neuen Liniennetzen ergeben, so würde der Verf. solche Skalen noch ausarbeiten.

Fig. 6 zeigt ein Liniennetz, auf dessen X-Achse die nach beiden Seiten hin symmetrische Skala F aufgetragen ist; auf die Y-Achse ist eine normale Skala aufgetragen. In dieses Liniennetz ist, mit ausgezogener Linie, eingezeichnet die Kurve $\eta = \frac{1}{1 + x^2}$, d. h. also dieselbe Kurve, deren Gesetz der Zerrskala, welche hier zur Anwendung gekommen ist, zugrunde liegt: die Kurve weist in diesem Liniennetz völlig genau die Form einer cos-Linie auf, die als eine geschlossene sich darstellt, wenn man sich das Liniennetz auf einen Zylinder aufgezeichnet denkt, derart, daß die Linie $x = \infty$ und $x = -\infty$ sich decken; wie diese überraschende Tatsache mathematisch zu erklären sei, konnte der Verf. nicht ermitteln. Weiter ist in das Liniennetz beispielshalber noch gestrichelt eingezeichnet eine Schaulinie, die die Auflösung der folgenden Dynamikaufgabe bedeutet: Ein Rollkörper K, siehe Fig. 7, auf dessen Mittelteil ein Faden aufgewunden ist, wird durch den Zug des am Faden hängenden Gewichtes Q auf horizontaler Platte in beschleunigte rollende Bewegung versetzt; das Gewicht von Q verhält sich zu dem von K wie 1 : 10; das Verhältnis der Radien r und ϱ von K kann jeden beliebigen Wert zwischen $+\infty$ und $-\infty$ annehmen; $\varrho = 0$ bedeutet, daß der mittlere Teil von K gebildet ist durch eine (gewichtlose) Achse, an die der Faden einfach mit einer Schlinge angehängt ist, auf die er sich nicht aufwindet; $r = 0$ bedeutet, daß an Stelle der Bordflansche der Fig. 7 c kurze, dünne (gewichtlose) Achsstummel treten, die in

Werte zwischen 0, 1 und ∞ an. Betrachtet man die Werte von μ als Intervalle einer normalen Skala, so liefern die je-zugehörigen Beträge $\frac{1}{2\lambda}$ die Intervalle einer Zerrskala, von der nach Obigem vermutet werden kann, daß sie der Zerrskala F ähnlich (oder mit ihr identisch?) sein werde. Auch diese Aufgabe ist mit Hilfe des unten angegebenen graphischen Verfahrens leicht zu lösen.

Lagern gehalten sind, so daß sie nur sich drehen, nicht rollen können; ϱ positiv und ϱ negativ bedeutet bzw. Rechts- und Linksaufwindung des Fadens, siehe Fig. 7a u. b; es ist zu bestimmen das Verhältnis der Beschleunigung p, mit der Q und K in Bewegung treten, zur Schwerebeschleunigung g, und zwar in Funktion des Verhältnisses r/ϱ: In ein gewöhnliches Liniennetz eingetragen verliefe die Kurve, die man als Lösung der Aufgabe erhält, nach beiden Seiten hin in unendliche Ferne; da nun aber die Werte von p/g, die nahe den Stellen $r/\varrho = \mp\infty$ gelegen sind, gar nicht minder von Interesse sind als die Werte, die nahe der Stelle $r/\varrho = 0$ gelegen sind, so wird es bei Verwendung eines gewöhnlichen Liniennetzes nötig sein, zwei Schaulinien zu zeichnen, eine, in der die Kurve als Funktion von ϱ/r, und eine zweite, in der sie als Funktion von r/ϱ erscheint. Die Einzeichnung in das neue Liniennetz ergibt eine Schaulinie, bei der keine Kurvenstelle in der Darstellung bevorzugt, keine in Hintergrund geschoben ist; man muß sich auch hier ebenso wie oben das Liniennetz auf einen Zylinder aufgetragen denken, derart, daß $x = \infty$ und $x = -\infty$ zusammenfallen: die Schaulinie muß die Netzlinie $x = \mp\infty$ in stetigem Verlauf durchschneiden (siehe die feiner gestrichelten Verlängerungen). Für letztere Kurve gilt in Fig. 6 die eingeringelte Ordinaten-Skalen-Bezifferung.

Trägt man sowohl auf der X- als auf der Y-Achse die symmetrische Zerrskala auf, siehe Fig. 6*, so ergibt sich als Abbild der „unendlichen Ferne“ eine scharfe Kreislinie: alle Netzlinien zwischen dem Nullpunkt und der „unendlichen Ferne“ müssen sich dann folgerichtig als Mittelding zwischen Kreislinie und unendlich ferner Linie, d. h. als Ellipsenlinien, darstellen. Es ist in das so zustande gekommene Koordinatensystem der Fig. 6* mit ausgezogenen Linien die Parabel $y = x^2$, mit gestrichelten die e^x-Linie eingezeichnet; für die Darstellungen II und C gilt die den Skalenstrichen angeschriebene Bezifferung, für die Darstellungen I und A ist an die Skalenstriche je das Vierfache, für die Dar-

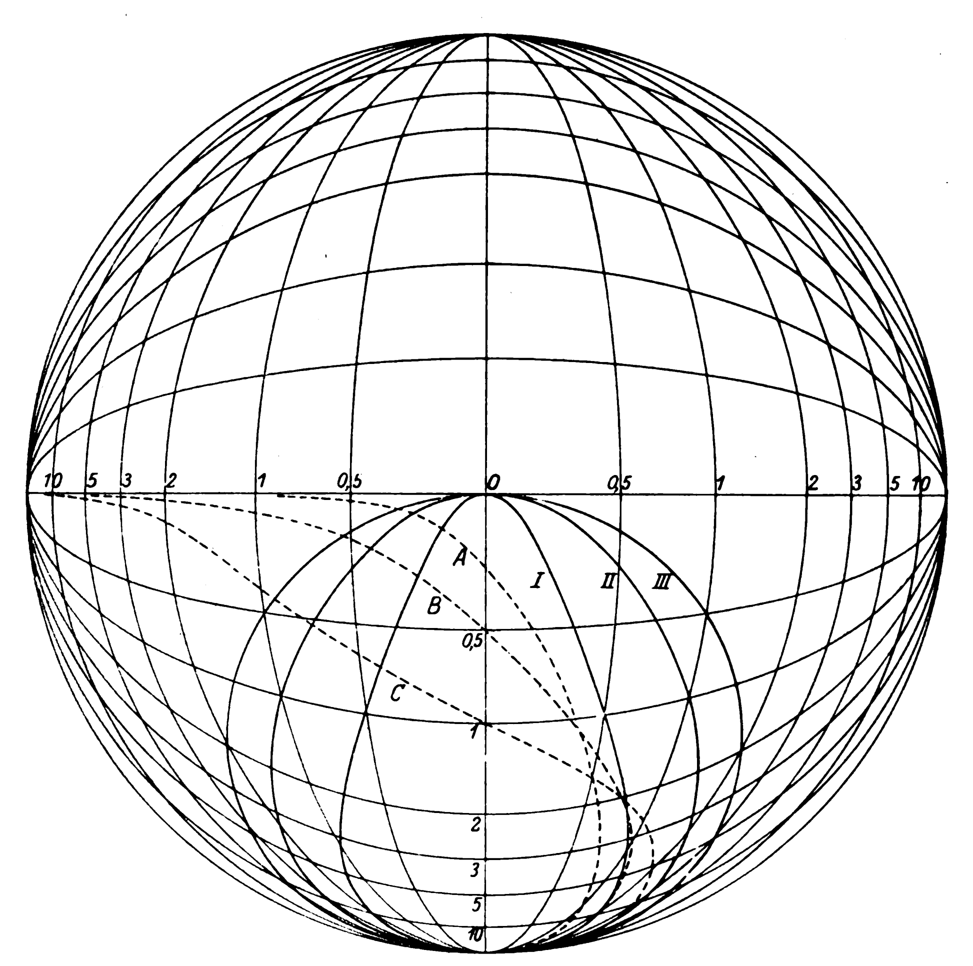


Fig. 6*. Keine Kugelprojektion, sondern ebenes, verzerrtes Liniennetz.

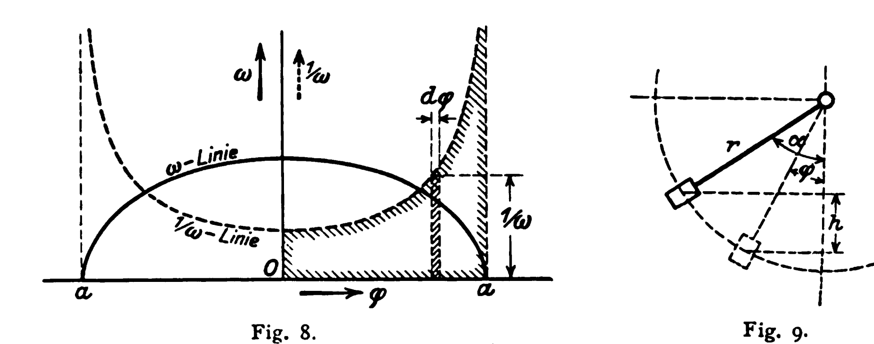


Fig. 8. Fig. 9.

stellung B das Doppelte, für die Darstellung III die Hälfte der tatsächlich angeschriebenen Zahlbeträge angeschrieben zu denken. Man sieht: Parabel und e^x-Linie wenden sich in den fernen Gebieten so, daß — wie es ja denn die Kurvendiskussion für die Parabel verlangt — die „unendlich ferne Gerade" im Schnitt mit $x = 0$ berührt wird: die Parabel stellt sich als verzerrte Ellipse dar, deren einer Schenkel in unendliche Ferne gerückt ist.

Der graphischen Lösung von Integrationsaufgaben steht öfters das Hindernis entgegen, daß die Fläche, deren Größe zu ermitteln ist, einen Zipfel aufweist, der, an irgendeiner Asymptote hin, in unendliche Ferne sich erstreckt und dessen Größe zunächst nur geschätzt werden kann. Eine solche Aufgabe ist z. B. die der Bestimmung der Schwingungsdauer eines Pendels bei größerer Amplitude: hierfür läßt sich auf Grund der Formel $v = \sqrt{2gh}$ aus vorstehender Fig. 8 sofort ablesen der Ansatz:

$$v = r \cdot \omega = \sqrt{2g \cdot r \cdot (\cos\varphi - \cos\alpha)}$$

$$\text{also: } \omega = \sqrt{2\frac{g}{r}}\sqrt{\cos\varphi - \cos\alpha}.$$

Nun ist $\omega = \frac{d\varphi}{dt}$, also $dt = \frac{1}{\omega} \cdot d\varphi$, d. h. ein Zeit-Differential ist ausgedrückt als (unendlich schmales) Rechteck aus der Ordinate $\frac{1}{\omega}$ (siehe Fig. 9) und dem Abszissenstückchen $d\varphi$; die Schwingungsdauer ist: $T = 4\int_0^\infty \frac{1}{\omega} \cdot d\varphi$, d. h. das Vierfache der in der Fig. 9 anschraffierten Fläche. — Für die Nachrechnung von Bewegungsvorgängen macht es im Prinzip keinen Unterschied, ob man sich für die Bestimmung des augenblicklichen Bewegungsgrades des Begriffs „Geschwindigkeit", $v = \frac{ds}{dt}$; $\omega = \frac{d\varphi}{dt}$, bedient oder des reziproken Wertes der Geschwindigkeit, den wir als „Langsamkeit" zu bezeichnen hätten: $1/v = \frac{dt}{ds}$; $1/\omega = \frac{dt}{d\varphi}$ (für die Einheit des Weges benötigte Zeit). Daß man dem Begriff „Geschwindigkeit" vor dem der „Langsamkeit" den Vorzug geben mußte, hängt damit zusammen, daß das Eingehen des praktisch so häufig vorkommenden Falles $v = 0$ (Stillstand des vorher in Bewegung gewesenen oder nachher in Bewegung tretenden Körpers) in einen rechnerischen Entwicklungsgang gar keine Schwierigkeiten macht, und andererseits der Fall $v = \infty$, dessen Eingehen in rechnerische Entwicklungen unbequem wäre, praktisch nicht vorkommt. Die Benützung des Begriffes „Langsamkeit" führt zu der Unbequemlichkeit, daß $1/v = \infty$ (Stillstand) in die Rechnung eingeht. Diese Unbequemlichkeit ist nun nicht immer zu vermeiden, wie vorliegender Beispielsfall zeigt: Für die Schwingungsdauer ergab sich uns ein Ausdruck, der eine Funktion der Langsamkeit und des Weges ist und der geometrisch dargestellt ist durch die Fläche unter der Langsamkeitslinie in Fig. 9. Die graphische Auswertung dieser Fläche ist wegen des Vorhandenseins einer unendlich großen Ordinatenhöhe an der Stelle $\varphi = \alpha$ mit gewöhnlichen Mitteln nicht möglich. Bei Verwendung des neuen Liniennetzes wird sie möglich. Das Verfahren werde im Folgenden der Einfachheit halber nicht für die Integralfläche der Fig. 9, sondern für die Flächen unter den Kurven der Fig. 1 (deren Größe ja leicht auch rechnerisch zu ermitteln ist) entwickelt, und zwar werde aus unten sich ergebenden Gründen für das zur Durchführung des Verfahrens dienende Liniennetz die Skala C der Fig. 2c in Anwendung gebracht, siehe Fig. 10. Dieses Liniennetz kann man in der Art zustandekommend denken, daß ein gewöhnliches Liniennetz in Richtung der Abszissenachse zusammenschrumpft, so weit, daß die Stelle „∞" an die Stelle „1", die Stelle „1" an die Stelle „0,5" usw. kommt. Damit die Flächen unter den ins Netz eingezeichnet gedachten Kurven im Zusammenschrumpfen des Netzes ihre Größe bewahren, d. h. $\eta \cdot dx$ in Fig. 2 gleich $y \cdot d\xi$



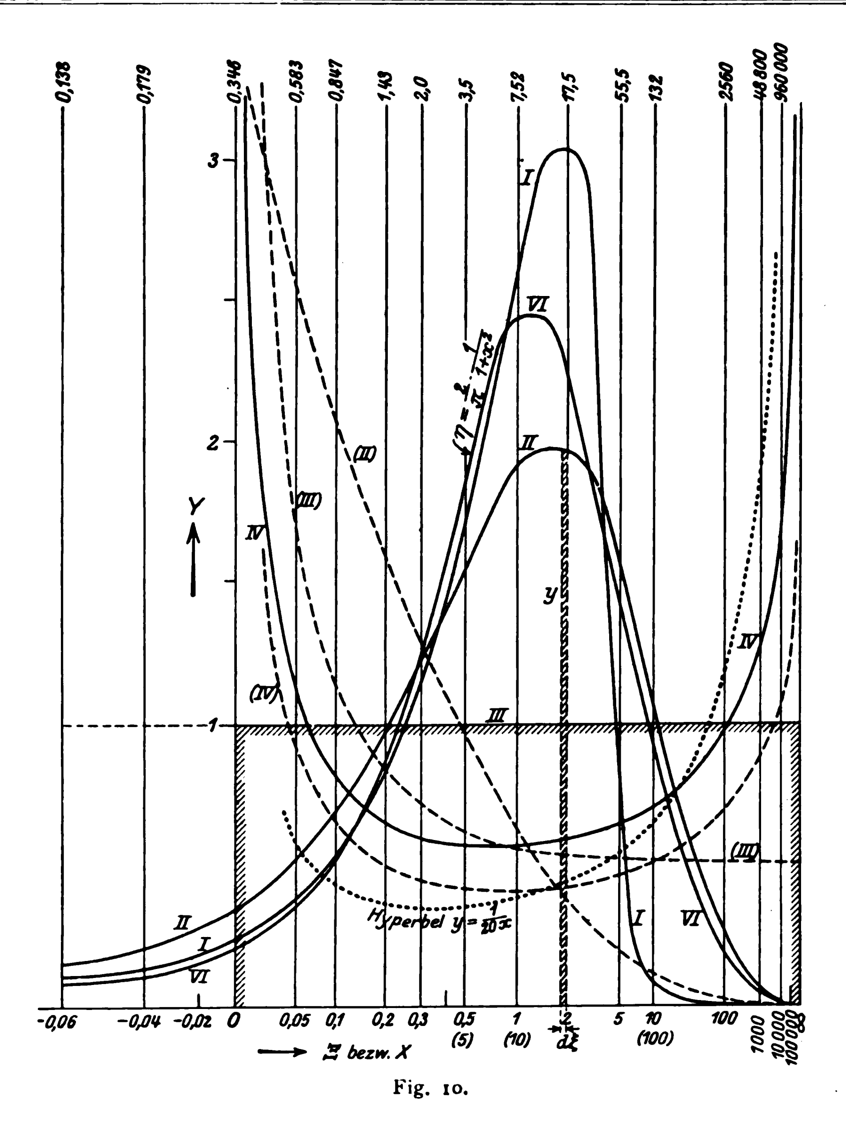


Fig. 10.

in Fig. 10, müssen ihre Ordinaten im selben Maße sich erhöhen, in welchem die je zugehörigen Abszissenstellen in sich zusammenschrumpfen: jedem Abszissenstück x des gewöhnlichen Liniennetzes entspricht im zusammengeschrumpften Liniennetz ein Abszissenstück $\xi = 2{,}89 \int\limits_0^x (10x + 1)^{-1{,}289} dx$ (*); ebenso entspricht jedem dx ein $d\xi = 2{,}89 (10x + 1)^{-1{,}289} dx$; danach besteht zwischen $d\xi$ und dx das Verhältnis: $\frac{d\xi}{dx} = 2{,}89 (10x + 1)^{-1{,}289}$. Jede Ordinate der Kurve, für welche die graphische Integration durchgeführt werden soll, ist mit dem ihr zugeordneten Wert dieses Ausdrucks zu dividieren; hierdurch wird eine überhöhte Kurve erhalten, die mit der „in sich verschrumpften" Abszissenachse eine ebenso große Fläche einschließt wie die wahre Kurve mit ihrer Abszissenachse. Im Liniennetz der Fig. 10 ist oben an jede Ordinatenlinie der ihr zugehörige Überhöhungsfaktor (reziproker Wert obigen Ausdrucks $\frac{d\xi}{dx}$) beigeschrieben; an der Stelle $x = 0{,}128$ hat dieser Faktor den Wert 1, links derselben ist er kleiner, rechts größer als 1 (für Skala B fiele diese Grenze auf die Stelle $x = 0$).

Beim Einzeichnen der Kurve III in das Liniennetz der Fig. 10, dessen Skalen-Verzerrung durch das Kurvengesetz eben dieser Kurve bestimmt ist, findet es sich, daß für jede Kurvenstelle Ordinate und Überhöhungsfaktor sich gerade zu 1 aufheben; es wird danach für diese Kurve in dem Liniennetz eine Abszissen-Parallele erhalten, die mit der Abszissenachse, Ordinatenachse und Ordinatenlinie $x = \infty$ ein Quadrat von der Seitenlänge 1 und dem Inhalt $1 \times 1 = 1$

einschließt. In der Figur stellt sich die Fläche als Rechteck dar, weil aus Gründen der Darstellung der Ordinatenmaßstab gegen den Abszissenmaßstab auf die Hälfte erniedrigt ist. Für die Kurven I, II und VI, die sich gegen die unendliche Ferne hin der X-Achse enger anschmiegen als die Kurve III, ergeben sich im Liniennetz der Fig. 10 Linien, die gegen die Ξ-Achse konkav sind und die gegen die Stelle $x=\infty$ hin auf Null herabsinken; für die Kurve IV, die sich der X-Achse gegen die Ferne hin noch weniger anschmiegt als die Kurve III, ergibt sich eine gegen die Ξ-Achse konvexe Linie. Die Flächen unter diesen Linien haben ebenfalls die Ausdehnung 1, was für die drei erstgenannten durch Umfahren mit dem Planimeter zu erhärten wäre. Die Fläche unter der Linie IV, welche an der Ordinatenlinie $x=\infty$ jäh in die Höhe steigt, kann mit dem Planimeter nicht umfahren werden. Zur graphischen Integration von Kurven, die sich ihrer Asymptote so wenig eng anschmiegen wie Kurve IV, wäre die Zerrskala D der Fig. 2d in Anwendung zu bringen.

Zum Vergleich ist in das Liniennetz der Fig. 10, feinpunktiert, auch noch die Linie eingezeichnet, die für die Hyperbel $y=\frac{1}{20x}$ erhalten wird: dieselbe läuft an die Ordinatenlinie $x=\infty$ asymptotisch an und schließt mit ihr einen Flächenzwickel von unendlich großer Ausdehnung ein.

Auch für das Integrationsverfahren ist es natürlich angängig, die Stellen 0,1, 1, 10 usw. der Zerrskala als Stellen 1, 10, 100 usw. anzusprechen. Mit der Substitution $x=\mathfrak{x}/10$ erhält obige Funktion (*) (s. S. 325) folgende Form:

$$\xi = 2{,}89\int(\mathfrak{x}+1)^{-1{,}289}\,d\mathfrak{x}/10$$
$$= 0{,}289\int(\mathfrak{x}+1)^{-1{,}289}\,d\mathfrak{x}.$$

Damit ergibt sich für den Überhöhungsfaktor: $\frac{d\mathfrak{x}}{d\xi}=\frac{(\mathfrak{x}+1)^{1{,}289}}{0{,}289}$, statt wie oben: $\frac{dx}{d\xi}=\frac{(x+1)^{1{,}289}}{2{,}89}$, d. h. der Überhöhungsfaktor ist nun 10 mal so groß als vorher. In Fig. 10 sind für letztbesagte Skalenbezifferung gestrichelt noch eingetragen die Integrationslinien [(II), (III), (IV)] der Kurven II, III, IV. Für die Kurve III, für die sich vorher eine Abszissen-Parallele in Höhe $y=1$ ergeben hat, ergibt sich jetzt eine Kurve (III) mit bis zur Ordinatenlinie $x=\infty$ sich erstreckendem horizontalen Endauslauf in Höhe $y=1/2$. Die Linie (IV) der Kurve IV schließt auch hier mit der Ordinatenlinie $x=\infty$ einen weit empor sich erstreckenden Zwickel ein, der zwar viel kleiner ist als der unter der ausgezogenen Linie IV, aber noch immer der graphischen Bestimmung sich entzieht. Die Flächen unter den gestrichelten Linien zwischen $x=0$ und $x=\infty$ haben den Inhalt 1.

Hat man wieder und wieder graphische Integrationen in der Art wie beschrieben durchzuführen, so ist es zweckmäßig, statt in jedem Falle die Kurvenordinaten mit dem Überhöhungsfaktor zu multiplizieren, die Ordinatenlinien des Netzes jede für sich ein für allemal entsprechend überhöht zu skalieren.

(Eingegangen 20. März 1926.)

Die Herkunft der Strahlungsenergie der Fixsterne.

Von H. Fricke.

Die Sonne und die Fixsterne strahlen scheinbar andauernd ungeheuere Energiemengen in den dunklen und kalten Weltenraum aus. Die Wärmetheorie glaubt daraus mit unbedingter Sicherheit eine allmähliche Erkaltung der Gestirne ableiten zu können und lehrt eine Entwicklung derselben in diesem Sinne. Dennoch ist diese Auffassung in zweifacher Hinsicht unbefriedigend. Erstens ist sie durch die Beobachtung gar nicht gestützt; diese deutet bei der Sonne, deren Temperatur doch nur etwa 6000° beträgt, vielmehr auf eine Konstanz der Temperatur durch Jahrmillionen[1]) hindurch. Zweitens befriedigt die Vorstellung eines dauernd erkaltenden Weltalls unser Denken nicht recht. Mit Recht bemerkt Nernst[2]), daß die Anschauung einer einseitigen Entwicklung aller Weltkörper im Sinne einer Erkaltung, Energieentwertung und eines allgemeinen Wärmeausgleichs von „höchster Unwahrscheinlichkeit" sei.

Es soll hier nun die Frage aufgeworfen werden, ob die Grundlage jener Lehre, die Annahme einer einseitigen Energiestrahlung in den Weltraum, denn überhaupt einwandfrei erwiesen ist. Die einfachste, mit der Beobachtung unmittelbar übereinstimmende Lösung des Problems wäre offenbar gegeben, wenn man ein Strah-

1) Geologische Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß es schon im Präcambrium Eiszeiten gegeben hat, daß also das Klima der Erde — und damit auch wohl die Temperatur der Sonne — vielleicht seit Hunderten von Jahrmillionen sich nur unerheblich geändert hat. Vgl. Wepfer, Der gegenwärtige Stand der geologischen Forschung. Naturwissenschaften, Jahrg. 1923, S. 923.

2) Nernst, Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung. Berlin 1921, Verlag von Springer, S. 1.

lungsgleichgewicht zwischen den Gestirnen und dem Weltenraum annehmen könnte. Man scheint diesen Ausweg bisher jedoch allgemein als so offenbar mit den Tatsachen im Widerspruch angesehen zu haben, daß man seine Erörterung von vornherein abgelehnt hat. Es soll hier nun durch ganz einfache Überlegung gezeigt werden, daß eine solche Erklärung doch nicht unmöglich ist, wie sie es im ersten Augenblicke erscheint.

Wollen wir den angeblichen Energieverlust der Gestirne durch Strahlung in den Weltraum bestimmen, so müssen wir zunächst untersuchen, wie hoch die Temperatur des Weltraumes ist. Nernst[1]) versucht dieselbe folgendermaßen zu definieren: „Man denke sich in einem beliebigen Punkte irgendein Stäubchen eines schwarzen Körpers, d. h. eines solchen, der alle auffallende Strahlung absorbiert, befindlich. Dasselbe wird sich dann infolge der überall vorhandenen Strahlung auf eine bestimmte Temperatur, eben die Temperatur des Weltraumes an dem betreffenden Orte einstellen, indem es im Temperaturgleichgewicht ebensoviel Strahlung absorbiert, wie es infolge seiner Eigentemperatur ausstrahlt." Durchdenkt man diese Nernstsche Definition nun etwas weiter, so gelangt man zu einem höchst überraschenden Ergebnis. Es ist nämlich aus verschiedenen Gründen sehr wahrscheinlich, daß es außer den wahrnehmbaren Strahlen im Äther noch viele Strahlungsarten gibt, die äußerst durchdringend sind. Nernst[2]) selbst nimmt an, daß es eine ungeheure Menge solcher Strahlungen und Schwingungen gibt, die er als „Nullpunktsenergie" bezeichnet, und gibt als untere Grenze für dieselbe $0{,}36 \cdot 10^{16}$ g cal pro ccm an. Wiechert schätzt dieselbe sogar auf $0{,}9 \cdot 10^{22}$ g/cal pro ccm. Lodge gibt einen ähnlichen Wert an. Es gibt auch eine sehr einfache Erklärung dafür, warum sich diese ungeheuren Energiemengen der unmittelbaren Beobachtung entziehen. Daß unseren Sinnen viele Strahlungen verborgen sind, wissen wir längst. Aber auch die Meßinstrumente können stets nur solche Strahlen anzeigen, die sie absorbieren. Je kurzwelliger nun die Strahlen sind, in um so höherem Maße durchdringen sie die Materie, und es besteht die Möglichkeit, ja sogar die Wahrscheinlichkeit, daß es noch ungeheuer viel kurzwellige und vielleicht auch langwellige Strahlen gibt, die noch außerordentlich viel durchdringender sind, als die Röntgenstrahlung, sogar als die Gammastrahlung oder die Heßsche Strahlung. Vermutlich vermag die Materie überhaupt nur einen geringen Teil der Strahlung, nämlich den, mit dem sie zufällig in Resonanz tritt, zu absorbieren. Der größte Teil durchdringt vielleicht sogar Weltkörper ohne erhebliche Schwächung. Diese allgemeine unsichtbare und unmeßbare Strahlungsenergie oder Nullpunktsenergie des Äthers verhält sich zu der sichtbaren oder meßbaren Strahlung ähnlich wie die unhörbare Wärmebewegung der Luftmoleküle zu den hörbaren Schallwellen.

1) Nernst, a. a. O. S. 39.
2) Nernst, a. a. O. S. 59.

Wir nehmen nun für diese sehr durchdringenden Strahlen zunächst einmal eine ganz geringe, aber massenproportionale Absorption und Umwandlung in Wärme an. Die Wärmeerzeugung wird bei einem Körper im Raume dann etwa der Masse proportional, die Wärmeabgabe aber hängt nur von der Oberfläche ab. Bei Kugeln von gleicher Dichte wächst jedoch bekanntlich die Masse, d. h. der Inhalt, schneller als die Oberfläche. Unser Nernstsches Weltraumthermometer muß also eine um so höhere Temperatur anzeigen, je größer seine Thermometerkugel ist. Die Weltraumtemperatur läßt sich also nicht eindeutig definieren. Nun hindert uns aber nichts, statt des schwarzen Stäubchens die Weltkörper selbst als Thermometerkugeln einzuführen, und man erhält als Temperatur des Weltraumes dann je nach der Größe des Weltkörpers verschiedene Temperaturen, die eine Funktion des Radius (entsprechend dem Verhältnis Inhalt zu Oberfläche) darstellen und bei großen Massen sehr hoch sein werden. Alle diese verschiedenen hohen Temperaturen würden mit dem scheinbar dunklen und kalten Weltraum jedoch im besten Strahlungsgleichgewicht stehen können.

Man wird zugestehen müssen, daß das auf Grund einer einfachen neuen Hypothese entwickelte Bild in überraschender Weise dem ähnlich ist, was wir im Weltraum tatsächlich beobachten. Jeder Weltkörper würde dann eine vor allem von seiner Größe und Masse abhängige äußere Gleichgewichtstemperatur haben oder ihr zustreben. Im Inneren würden vermutlich starke Wärmestauungen eintreten. Die Weltkörper würden im allgemeinen um so heißer sein, je größer sie sind. Würde ein Stern durch äußere Umstände eine höhere Temperatur erhalten, so müßte er durch Ausstrahlung sich schnell wieder auf seine Normaltemperatur abkühlen, woraus sich die kurze Dauer der neuen Sterne im Vergleich zur Konstanz der übrigen Fixsterne erklären würde.

Die Annahme einer unmittelbaren Abgabe von sog. Nullpunktsenergie an die Massen zeigt auch einen Weg, auf den die in den Raum hinausgestrahlte, bisher für irreversibel verloren gehaltene Strahlungsenergie wieder zu den Massen



zurückkehren kann. Man braucht nur anzunehmen, daß diese Strahlung im Raume allmählich in kurzwellige Strahlen oder irgendeine unbekannte Energieform übergeht, etwa durch eine Art von Reibung im Äther. Ähnlich äußert sich Nernst[1]): „Der Lichtäther besitzt eine, wenn auch äußerst kleine Absorptionsfähigkeit für Wärmestrahlung. Damit verbunden wäre dann auch ein ebenfalls nur sehr kleines Dispersionsvermögen des Lichtäthers, das im Gebiete äußerst kurzer, uns bisher unzugänglicher Wellenlängen vielleicht sogar beträchtlich werden könnte. Denkt man sich, wie ich es in den letzten Auflagen meiner „Theoretischen Chemie" immer getan habe, den Lichtäther atomistisch, so wird letztere Konsequenz zu einer Selbstverständlichkeit. Nach meiner Auffassung hätte man sich die Absorption so vorzustellen, daß in sehr langen Zeiträumen die gewöhnliche Strahlungsenergie sich in Nullpunktsenergie des Lichtäthers umlagert". Wir möchten daher auch den Energieverlust durch Reibung nicht mehr für irreversibel halten.

Die einfache Annahme einer Energieübertragung aus dem Äther an die Materie befreit uns also von der ebenso trostlosen wie unwahrscheinlichen Lehre von der allgemeinen Energieentwertung und Sonnenerkaltung in weit vollkommener Weise, als die bekannte radioaktive Theorie, die, wie auch Emden[2]) neuerdings zugesteht, wie alle bisher zur Erklärung der Konstanz der Fixsterntemperaturen aufgestellten Erklärungen sehr wenig befriedigt.

Ansätze zu einer Theorie der Energiezuführung aus dem Raume oder Äther finden sich verschiedentlich in der physikalischen Literatur, haben aber bisher seltsamerweise auffallend wenig Beachtung gefunden[3]). Die hier vorgetragene Anschauung knüpft zunächst an Nernsts Theorie der Nullpunktsstrahlung an. Sie zeigt aber auch eine große Ähnlichkeit mit der Schwerkrafterklärung des Lesage[4]) (1724—1803), wenn man dessen „ultramundane Korpuskeln" als Strahlen oder umgekehrt die Strahlung als korpuskulare auffaßt. Die Schwerkraft stellt sich danach etwa als Strahlungsdruck der Weltraumstrahlung dar, den die Erde einseitig ein wenig abschirmt. Als erster scheint 1869 Leray in den Comptes rendus die Konstanz der Sonnentemperatur aus dieser Theorie abgeleitet zu haben. Wir würden unsere hypothetisch eingeführte Energieabsorption durch die Massen also als Schwerkraft unmittelbar fühlen können. Die Theorie stößt vorläufig noch auf gewisse Schwierigkeiten, die jedoch nicht unüberwindlich erscheinen.

Es entsteht nun die Frage, ob auf Grund der wenigen bisher gemachten Annahmen bereits die Gleichgewichtstemperatur großer Massen sich berechnen und an der Beobachtung prüfen läßt. Zunächst können gewisse qualitative Übereinstimmungen mit der Wirklichkeit hervorgehoben werden. Die Energieerzeugung soll der Masse M, die Abgabe der Oberfläche O proportional sein. Die Temperatur T wird also vermutlich eine Funktion von $\frac{M}{O}$ sein. Diese Annahme stimmt übrigens genau mit der Theorie von Eddington überein, der im Sterne eine massenproportionale Energieentwicklung unbekannter Herkunft annimmt; bisher hat man dabei allerdings wohl hauptsächlich an die radioaktive Theorie gedacht. Vielleicht sind jedoch besser umgekehrt die radioaktiven Erscheinungen durch die hier vorgebrachte Annahme einer in den Massen stattfindenden Umwandlung von unsichtbarer Ätherenergie in sichtbare Formen aufzuklären. Auch Nernst[1]) nimmt an, daß bei der Arbeitsleistung von Radioaktivität Nullpunktsenergie in äußere Arbeit übergeht. — Es ergibt sich nun ohne weiteres, daß (ebenso wie nach Eddingtons Theorie) gleiche Temperaturen für verschieden große Massen möglich sind; hohe Temperaturen können entweder bei großer Masse oder bei kleiner Oberfläche, d. h. großer Dichte erreicht werden. Man erhält so ohne weiteres die beiden Typen der „Riesen" und „Zwerge" unter den Sternen. Da die „Erkaltung" und Energieentwertung fortfällt, kann man sich die „Entwicklung" im Sinne von Wiechert[2]) in umgekehrter Weise wie bisher vorstellen. Durch Anziehung von Massen wird die Sonne allmählich heißer, bis ihr Zustand etwa im Sinne von Eddingtons Theorie labil wird und zu einer Explosion oder einem Zerfall führt, worauf der Kreislauf von neuem beginnen kann.

Weiterhin erscheint es nach unserer Vorstellung unmöglich, daß es erkaltete Sonnen geben könnte, Weltkörper von gleicher oder größerer Masse und Dichte wie die Sonne,

1) Nernst, a. a. O. S. 40.

2) Emden, Über Strahlungsgleichgewicht. Zeitschr. f. Phys. 23, 1924, bes. S. 204 u. 205.

3) Auch eine neue Gravitationstheorie von Mohorovičić nimmt eine Energiezuführung durch Äther und Schwerkraftfeld an, vgl. dessen Aufsatz: „Äther, Materie, Gravitation und Relativitätstheorie". Zeitschr. f. Phys. 18, 34, 1923. Über frühere Versuche des Verfassers vgl. Physik. Zeitschr. 22, 636—639, 1921, und Naturwiss. Wochenschr. 38, 513, 1922.

4) Vgl. Enzyklopädie der Mathematischen Wissenschaften, Leipzig 5_1, 58.

1) Nernst, Quantentheoretische Betrachtungen. Verh. d. phys. Ges. 1916, S. 116.

2) Wiechert, Anmerkungen zur Theorie der Gravitation und über das Schicksal der Gestirne. Vierteljahrsschrift der Astronomischen Gesellschaft, 56. Jahrg., 3. Heft, 1921, S. 171 ff., bes. S. 185—191.

aber ohne Wärme. Tatsächlich hat die Beobachtung bisher auch keine Andeutung für solche Körper gegeben. Auch bei den sogenannten Finsternisveränderlichen des Algoltypus hat man kein Anzeichen für das Vorhandensein solcher Dunkelsonnen gefunden. Dagegen sind große dunkle Massen von sehr geringer Dichte, also großer Oberfläche, auch Wolken kosmischen Staubes, recht wohl auch mit unserer Vorstellung vereinbar.

Es ist nun zu untersuchen, ob eine quantitative Bestätigung der Theorie in ihrer ersten einfachen Form vorliegt, oder ob die Beobachtung ihren weiteren Ausbau fordert. Da die eingestrahlte Energie von der Masse M, die ausgestrahlte von der Oberfläche O abhängen soll, müßten Sonnen von gleicher Masse und Dichte gleiche Temperatur haben. Die Möglichkeit, beide Größen M und O zu bestimmen, scheint vor allem bei den Doppelsternen der Finsternisveränderlichen vom Algoltypus gegeben. Der Durchmesser Algols beträgt 1,7 Millionen km gegen 1,4 Millionen unserer Sonne. Aus dem Spektralcharakter berechnet sich seine Temperatur zu 11—12000° gegenüber 5900° der Sonne. Man müßte bei Algol also eine wesentlich größere Masse als bei der Sonne vermuten, diese berechnet sich aber nur etwa auf die Hälfte. Allerdings werden Doppelsterne wegen der gegenseitigen Bestrahlung — Algols Begleiter ist fast ebenso groß und steht ihm sehr nahe — etwas höhere Temperatur als einzelne Sterne zeigen, doch wird dies kaum den Unterschied erklären können. Man kann entweder annehmen, daß in der Berechnung der Massen noch ein Fehler steckt, oder daß unsere Voraussetzungen zur Erklärung noch nicht ausreichend sind.

Zunächst muß eine gewisse Unwahrscheinlichkeit hervorgehoben werden, die allen bisher erwähnten Theorien anhaftet. Aus den beobachteten Temperaturen geht zweifelsfrei hervor, daß die Energieaufnahme nicht nur massenproportional sein kann, sondern außerdem noch mit der Temperatur erheblich zunehmen muß. Man erkennt das ohne weiteres an den Verhältnissen in unserem Planetensystem. Die Masse der Sonne ist nur etwa 1000 mal so groß, wie die des Jupiter; die von der Sonne ausgestrahlte Energie ist viele Millionen mal so groß. Wir müßten also eine mit der Temperatur riesenhaft anschwellende Energieabsorption in den Massen annehmen, eine Annahme, die zwar an sich möglich ist, die aber unter anderen die oben angedeuteten Aussichten, die von der Temperatur bekanntlich unabhängige Schwere durch die hypothetische Energieabsorption zu erklären, verschließen würden. Das ungeheure Anwachsen des Energiebedarfs bei den starken Strahlern stellt auch für die radioaktive Theorie eine kaum überwindbare Schwierigkeit dar. Nernst[1]) sagt: „Wenn die Sonne ganz aus Uran bestände, würde die entwickelte Wärme etwa die Hälfte ihrer ausgestrahlten Energie decken". In einer früheren Periode soll die damals wesentlich heißere Sonne eine mehr als fünfzigfache Strahlung besessen haben; ihre Substanz müßte also hundertfach so radioaktiv wie Uran gewesen sein!

Aus all diesen Schwierigkeiten und Unwahrscheinlichkeiten führt jedoch ein Ausweg, der sich ohne weiteres aus der anschaulichen substantiellen Äthervorstellung ergibt, und der eine zwanglose Erklärung für die Herkunft der gewaltigen Energiemassen der starken Strahler ergibt.

Unsere Betrachtung ist bisher in ganz unberechtigter Einseitigkeit lediglich auf die Herkunft der ungeregelten Wärmebewegung der Massen beschränkt worden. Die Theorie kann und muß aber allgemein auf die ganze Bewegungsenergie der Massen ausgedehnt werden. Neben dem Rätsel von der Konstanz der Fixsterntemperaturen steht als ein zweites Rätsel die auffallende Konstanz der Bewegungsenergie der Weltkörper. Nach der alten Ansicht steht nur eine beschränkte Energiemenge zur Verfügung, die eigentlich durch Reibung längst verbraucht sein müßte, und man sucht den drohenden Stillstand und den Zusammensturz der Weltkörper in sehr unwahrscheinlicher Weise durch die Annahme einer Reibungslosigkeit des Raumes oder Äthers so lange wie möglich hinauszuschieben.

Auch hier läßt sich bei Berücksichtigung eines substantiellen Äthers und seiner Energie ein viel natürlicheres Bild gewinnen. Wir wissen aus Laboratoriumsversuchen, daß die Materie für den Äther außerordentlich durchdringlich ist, so daß bei Bewegung der Materie der Äther unbeeinflußt (in absoluter Ruhe) bleibt. Nach unserer Vorstellung ist die Wechselwirkung jedoch von der Größenordnung der Massenanziehung. Da diese selbst im Laboratorium nur schwer nachweisbar ist, entziehen sich Wirkungen höherer Ordnung, wie sie infolge der Bewegung der kleinen Massen im Äther zu erwarten sind, zunächst völlig der Beobachtung. Da aber der Ätherwiderstand nicht oberflächen-, sondern massenproportional vermutet wird, müssen bei Bewegung großer Weltkörper auch erhebliche Widerstände im Äther eintreten; der Äther wird von der Erde zu einem Teil

1) Nernst, a. a. O. S. 56 u. 57.

mitgerissen, worauf das Ergebnis des Michelsonschen Versuches deutet. Auch die neuere Theorie von Lenard über Äther und Uräther kommt einer solchen Vorstellung nahe. Es soll hier also der Versuch gemacht werden, die Bewegung der Weltkörper durch den Äther nicht wie üblich als „reibungslos" aufzufassen, sondern mehr materiell als Bewegung durch ein widerstehendes Mittel unter dem Einfluß einer Kraft. Bei der Trägheitsbewegung auf der Erde wird wegen der geringen Massen ein Ätherwiderstand nicht nachweisbar sein. Es muß dagegen erklärt werden, warum dieser Widerstand bei der Planetenbewegung nicht störend wirkt. Hier muß er offenbar durch eine unbekannte Kraft ausgeglichen sein und man kann sich diese in verschiedener Weise vorstellen. Die folgende kleine Rechnung soll lediglich als Beispiel für ein mögliches Modell dienen. Es soll nur gezeigt werden, daß ein Widerspruch mit der Erfahrung nicht vorliegt.

Der Reibungswiderstand, den die Erdmasse m bei ihrer Bewegung mit der Geschwindigkeit v durch den Äther findet, möge der Größe $m \cdot v^2$ proportional sein. Vielleicht ist es kein Zufall, daß die lebendige Kraft der trägen Masse formal einem solchen Reibungswiderstand entspricht. Nun dreht sich die Sonne mit ihrem Gravitationsfeld in bestimmter Richtung um sich selbst und alle Planeten folgen ihr nahezu in derselben Ebene. Die Annahme eines materiellen Zusammenhangs, wie ihn die substantielle Äthervorstellung bietet, liegt hier nahe. Wir wollen uns das Sonnenschwerkraftfeld nun im Anschluß an Faradays Vorstellungen durch ein System fester Linien oder Kraftröhren veranschaulichen, die im Sinne der Sonnendrehung eine mit einem der Entfernung r vom Kraftzentrum M entsprechenden Arm an die Planetenmasse m angreifen; dann wird das diese durch den ruhenden Äther treibende Kraftmoment dem Produkt aus dem Kraftarm r und der Stärke des Feldes $\frac{m \cdot M}{r^2}$, also der Größe $\frac{m \cdot M}{r}$ proportional. Im Falle des Kräftegleichgewichts muß also $\frac{m \cdot M}{r} \sim m v^2$, oder, da M für das ganze Planetensystem eine Konstante, $\frac{1}{r} \sim v^2$ sein. Nun ist $v = \frac{2 r \pi}{T}$, worin T die Umlaufszeit des Planeten ist. Da M und 2π Konstante sind, wird $\frac{1}{r} \sim \frac{r^2}{T^2}$ oder $T^2 \sim r^3$, es ist also das bekannte dritte Keplersche Gesetz auch in diesem Modell erfüllt. Allerdings gilt dieses zunächst nur für Kreisbahnen. Herr Gehrcke machte mich darauf aufmerksam, daß bei elliptischen Bahnen eine Perihelbewegung resultieren würde. Die Theorie der reibungslosen Bewegung durch den Äther nach Newton stellt offenbar nur eine, noch dazu physikalisch nicht verständliche von vielen möglichen Theorien dar. Es werden noch viele andere Modelle für die Planetenbewegung möglich sein. Es sei zum Beispiel darauf hingewiesen, daß bereits 1732 Joh. Bernoulli die Keplerschen Gesetze in einer von der Pariser Akademie preisgekrönten Arbeit aus der Ätherwirbeltheorie abgeleitet hat. Die Schwerkraft-Trägheitstheorie Newtons braucht damit nicht unvereinbar zu sein. Schwerkraft und Trägheit können eine gemeinsame Ursache haben, wie es auch beim Äquivalenzprinzip Einsteins angenommen wird. Als dieses gemeinsame Schwerkraft-Trägheitsfeld wäre dann aber der — von der Relativitätstheorie [1]) abgeschaffte — substantielle Äther anzunehmen.

Nach dieser Auffassung erfordert also jede Massenbewegung durch den Äther ähnlich wie die Wärmebewegung einen Energieaufwand zur Überwindung des Reibungswiderstandes, nur entzieht sich Energieaufnahme und -abgabe bisher unserer Beobachtung. Neben einer allgemeinen ungeregelten Energiebewegung werden wir im Äther auch gerichtete Kräfte — vielleicht sogar nur solche — annehmen können, die den Massen nicht nur die ungeregelte Wärmebewegung, sondern auch die gerichtete Bewegung erteilen. Die Annahme eines vollständigen Kreislaufs der Energie durch Äther und Materie läßt sich bei Berücksichtigung der Möglichkeit unbekannter Vorgänge nicht beweisen, aber auch nicht widerlegen. Doch spricht das Energieprinzip dafür. Wir nehmen nun an, daß es keine reibungslosen Vorgänge in der Natur gibt, und daß alles, was uns so erscheint — Planetenbewegung wie Atombewegung — einen verborgenen Mechanismus mit Energiezuführung und -ableitung aus den Äther besitzt. Wir könnten solche stationären Vorgänge etwa als quasi-reibungslos bezeichnen. Die unwahrscheinliche Vorstellung eines absolut ungreifbaren Äthers wird von der Beobachtung keineswegs gefordert und muß als unphysikalisch abgelehnt werden.

Nach unserer vervollständigten Vorstellung geben also im Äther vorhandene Bewegungen ihre Energie an die großen Massen ab und erteilen ihnen neben der ungeregelten Wärmebewegung auch ihre zusammenhängende gerichtete Bewegung. Solange die Massen klein

1) Vgl. die Ausführungen des Verfassers in der Zeitschr. f. Physik **24**, 267 u. 268, 1924.



und kalt sind, bleibt dabei ein elastischer Zusammenhang gewahrt. In dem Maße, wie die Massen heißer werden, geht der Zusammenhang verloren, die Fortbewegung wird immer turbulenter — man denke an den Anblick, den die Sonnenoberfläche darbietet — und ein rasch wachsender Anteil der Bewegungsenergie wird in Wärme verwandelt. Eine überschlägliche Berechnung zeigt, daß die Atomgeschwindigkeiten bei den hohen Temperaturen der starken Strahler von der Größenordnung der Sterngeschwindigkeiten sind. Die Herkunft der gewaltigen Energiemengen aus der Bewegungsenergie des Sternes ist ohne weiteres verständlich. Aber diese Energiequelle, die nach der bisherigen Ansicht einen begrenzten Vorrat darstellt, ist nach unserer neuen Annahme unerschöpflich, da sie einem aus dem Unendlichen kommenden Energiestrom entstammt. Unsere neue Auffassung der Bewegung der Weltkörper als Bewegung durch ein widerstehendes Mittel gibt hier eine ganz einfache Lösung für ein Problem, das bei jeder anderen Betrachtungsweise unlösbar erscheinen muß.

Es ist nun nicht ohne weiteres anzunehmen, daß die Bedingungen für die Zuführung von Bewegungsenergie in allen Teilen des Raumes die gleichen sind. Wie weit eine quantitative Bestätigung möglich ist, läßt sich daher noch nicht übersehen. Doch mögen einige Beobachtungen hier angeführt werden. Da die ausgestrahlte Energie nach dem Stefanschen Gesetz dem Produkt $O \cdot T^4$ proportional ist, worin O die Oberfläche und T die absolute Temperatur bedeutet, so müßten sonst gleiche Massen sich um so langsamer bewegen, je größer ihre Oberfläche und je höher ihre Temperatur ist. In der Tat hat man beobachtet, daß die Riesensterne sich im allgemeinen langsamer bewegen als die Zwerge. Ferner berichtet Ludendorff[1]): „Mit großer Energie hat Campbell, der Leiter der Lick-Sternwarte in Kalifornien, im Laufe der letzten beiden Jahrzehnte die Radialgeschwindigkeiten der meisten Sterne bis zur fünften Größe bestimmen lassen. — Das wichtigste Resultat, welches daraus folgt, ist, daß die Geschwindigkeiten, mit denen die Sterne sich durch den Raum bewegen, im Durchschnitt von dem Spektralcharakter der Sterne abhängen, und zwar in der Weise, daß diejenigen Sterne, die man nach ihrem Spektrum im allgemeinen für die jüngsten hält, die kleinsten Geschwindigkeiten haben, die ältesten die größten." Danach würden sich also die heißeren Sterne (wohl mit Unrecht als die „jüngsten" bezeichnet) im allgemeinen langsamer bewegen. Würde die hohe Temperatur verlangsamend auf die Bewegungen einwirken, so würde die Berechnung bei Übertragung der Bewegungsgesetze unseres Planetensystems auf heiße Doppelsterne infolge deren stärker gebremsten Bewegung die Massen zu klein ergeben. Es ist bereits auf die auffallend kleine Masse hingewiesen worden, die man für Algol errechnet hat. Tatsächlich ergibt eine Zusammenfassung aller Beobachtungen über 87 Systeme der Algolklasse, deren Größe man berechnet hat, daß diese Sterne eine auffallend geringe Dichte oder Masse haben. Nach Beobachtungen von Shapley, über die Ludendorff[1]) berichtet, ist die Dichte „nur bei einem der 87 Systeme größer als die Dichte der Sonne. Bei der überwiegenden Mehrzahl der Systeme liegt der Grenzwert zwischen 0,5 und 0,2 der Sonnendichte, und in einigen Fällen ist die Dichte fast unvorstellbar klein". Ein Fehler der Theorie in dem vermuteten Sinne ist also nicht ganz unwahrscheinlich und Algol hat vielleicht doch eine seiner Größe mehr entsprechende Masse.

Die hier gezogenen Schlüsse mögen zunächst kühn erscheinen. Sie sind aber eigentlich nur die notwendige Folge der Annahme eines substantiellen Äthers, der bei den Theorien bisher mit einer gewissen Absichtlichkeit ausgeschaltet wird. Es mag befremden, daß die gewaltigsten kosmischen Wirkungen, wie die Sonnenstrahlung, auf Eigenschaften der Stoffe zurückgeführt werden, die im Laboratorium bisher nicht beobachtet wurden. Dasselbe ist jedoch auch mit der nach Newton den Kosmos beherrschenden Schwere der Fall, auch sie beruht auf einer Eigenschaft der Stoffe, der Massenanziehung, die im Laboratorium nur mit besonders feinen Instrumenten nachweisbar ist. Im Laboratorium und im Kosmos treten offenbar ganz verschiedene Eigenschaften der Materie in den Vordergrund; hier sind es mehr die Tiefenwirkungen, dort mehr die Oberflächenwirkungen.

Das Problem der Fixsternstrahlung offenbart eine gewaltige Lücke im System der Physik. Es wäre geradezu unwissenschaftlich, wenn man sie nur unter Berücksichtigung der bekannten Energieformen schließen wollte. Mit Recht bezeichnet Lenard[2]) die von verschiedenen Seiten geforderte Beschränkung auf das unmittelbar Beobachtbare als „unmenschlich, weil sie die Fähigkeit des Menschengeistes und sein eingewurzeltes Streben, die verborgenen Mitspieler

1) Ludendorff. Die neuesten Fortschritte der Fixsternkunde. Naturwissenschaften 3. 43—45, 1915.

1) Ludendorff, Die neuesten Fortschritte der Fixsternkunde. Naturwissenschaften 3, 43—45, 1915.

2) Lenard, Über Relativitätsprinzip, Äther, Gravitation. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 15, 117—136, 1918.



in treffender Weise hinzuzudichten, von sich weist". Weiter möchte ich meine Ausführungen zum Schluß noch mit Nernsts[1]) Worten rechtfertigen: „Kosmische Physik ist nicht gewöhnliche Physik; was hier als unbewiesene Spekulation zu mißbilligen ist, kann dort zu einer Denknotwendigkeit werden, die mit unaufhaltsamer Kraft sich der Forschung aufdrängt".

1) Nernst, a. a. O. S. 37.

(Eingegangen 31. März 1926.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Abkühlung heißer Körper in Gasen und Flüssigkeiten. II.[1]).

Von J. Schmekel.

Im Anschluß an den zusammenfassenden Bericht von R. Seeliger über die Abkühlung eines heißen Körpers in ruhender Flüssigkeit (55), sei im folgenden die erzwungene Abkühlung im Flüssigkeitsstrom behandelt. Auch hier sehen wir von dem Wärmeverlust durch Strahlung ab, und betrachten nur den durch Leitung und Konvektion hervorgerufenen. Trotzdem es sich hier um ein großes und wichtiges Gebiet der Technik handelt, sollen technische Anwendungen hier nicht besprochen werden (s. dazu Royds (51), Gröber (21).

In dem 1. Stadium der Erforschung dieses Gegenstandes versuchte man auf Grund von Versuchen ein der Abkühlung in ruhendem Zustand analoges Gesetz aufzustellen, in dem der Koeffizient der äußeren Wärmeleitung, hier meist Wärmeübergangszahl genannt, für die verschiedenen Stoffpaare bestimmt wurde. Es heißt z. B., die Wärmeübergangszahl von *Fe* an Luft ist $305 \frac{\text{W. E.}}{\text{St. m}^2 {}^0 C}$ groß ohne alle anderen Angaben, sie wurde als Konstante betrachtet. Erst später wurde die Inkonstanz dieser Größe von experimenteller Seite nachgewiesen und von der Theorie ihr komplizierter Aufbau gezeigt. Durch das Hinzukommen der theoretischen Betrachtung wurde in vielen Fällen der Hinweis gegeben, welche Größenverhältnisse besonderer Beachtung wert seien, ohne zu denken an die Zusammenfassung verschiedener Vorgänge zu größeren Gruppen, von denen wir zunächst die beiden größten als Einteilung benutzen, die laminare und turbulente Strömung.

§ 1. Die reibungslose laminare Flüssigkeitsströmung.

Von der Abkühlung durch einen laminaren Flüssigkeitsstrom hat zuerst Boussinesq (4, 5, 6, 7) sich ein theoretisches Bild zu machen versucht. Hier laufen ja die Stromlinien parallel zu den Wänden des begrenzenden Körpers. Wenn wir uns zunächst auf eine Potentialströmung ohne Berücksichtigung der inneren Reibung beschränken und uns an die Bezeichnungsweise des oben erwähnten Berichtes über die ruhenden Flüssigkeiten anschließen, so lauten die Gleichungen:

$$\text{(I)} \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{dy} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

$$\text{II)} \quad \frac{1}{\varrho}\frac{\partial P}{\partial x} = -u'; \quad \frac{1}{\varrho}\frac{\partial P}{\partial y} = -v',$$

$$\frac{1}{\varrho}\frac{\partial P}{\partial z} = -w' - gaT,$$

$$\text{(III)} \quad T' = \frac{K}{C} \Delta T.$$

Zu diesen Gleichungen treten nur noch als Grenzbedingungen:

$$\text{(IV)} \quad \lambda u + \mu v + \nu w = 0, \quad T = a \cdot \psi$$

an der Oberfläche des Körpers

$$u, v, w = lV, mV, nV; \quad P, T = 0$$

in großer Entfernung vom Körper. Die 1. Bedingung sagt aus, daß an der Oberfläche die Körper- und Flüssigkeitstemperatur übereinstimmen und daß die hydrodynamischen Strömungslinien senkrecht zur Körpernormale (λ, μ, ν) stehen, es ist dieselbe Bedingung wie für ruhende Flüssigkeiten. Die 2. sagt, daß in großer Entfernung Druck und Temperatur gleich null werden und daß dort die Geschwindigkeitskomponenten proportional der Geschwindigkeit der ungestörten Strömung ist. Die gestrichenen Größen sind dabei die totalen Differentialquotienten nach der Zeit. Die Gleichung (I) bedeutet dabei die bekannte Kontinuitätsgleichung für inkompressible Medien. (II) sind die Bewegungsgleichungen der Hydrodynamik. Den scheinbaren Widerspruch der Gleichung (I) zu der Grundannahme der Theorie, daß nur durch Dichteänderungen ein Auftrieb und damit eine Konvektionsströmung erzeugt werden kann, hebt Boussinesq durch die Annahme auf, daß Volumenänderungen nur

1) L: Diese Zeitschr. 26, 282, 1925.



insofern in Betracht kommen, als sie das Gewicht der Volumeneinheit ändern. Über die dadurch hervorgerufene Beschränkung des Geltungsbereiches siehe den Bericht von R. Seeliger (55) S. 284. Das für den Auftrieb charakteristische Glied gaT findet sich in den Bewegungsgleichungen (II). (III) ist die Wärmeleitungsgleichung für bewegte Medien. Boussinesq vereinfacht weiter das Gleichungssystem durch die Vernachlässigung des Gliedes gaT, d. h. er vernachlässigt den Auftrieb. Dieser Zustand wird sich immer physikalisch dadurch realisieren lassen, daß durch genügend große Strömungsgeschwindigkeit, genügend kleine Wärmeleitfähigkeit, genügend kleine Temperaturunterschiede oder mehrere dieser Ursachen sich nur eine verhältnismäßig dünne, dem Körper anliegende Schicht erwärmt. Hiermit sind weitere Beschränkungen des Geltungsbereichs der Theorie gegeben und wir werden auf keine Übereinstimmung mit Experimenten in einem Gebiet zu rechnen haben, in dem sich größere Flüssigkeitsmassen bei kleiner Stromgeschwindigkeit unter dem Einfluß von Konvektionsströmen erwärmen. Wie weit man hier aber dann noch von Laminarströmung sprechen kann, erscheint zweifelhaft, da ja die Laminarströmung durch die Konvektion gestört wird. — Durch diese beschränkenden Annahmen werden nun aber die Gleichungen sehr vereinfacht gegenüber den für freie Abkühlung geltenden, und zwar insofern, als in diesem System T von den übrigen Variablen u, v, w, P getrennt ist und dadurch jede Lösung der Gleichungen (I), (II) mit jeder der Gleichung (III) kombiniert, zu einer Beantwortung des Problems herangezogen werden kann, ebenso wie wenn T oder a gleich Null wären.

Boussinesq betrachtet nun zunächst ähnliche Körper, die um das Maß i sich unterscheiden und also der Gleichung

$$f(x/i,\ y/i,\ z/i) = 0$$

genügen. Es gelingt ihm durch Einführung neuer Variablen die für die einzelnen Flüssigkeiten charakteristischen Parameter zu eliminieren. Die Transformationen lauten:

$$\xi, \eta, \zeta = \frac{x}{i}, \frac{y}{i}, \frac{z}{i};\ u, v, w = v \cdot (U, V, W),$$
$$P = \varrho v^2 \Pi;\quad \Xi = \Theta T.$$

Ebenso wie die Gleichungen nehmen auch die Grenzbedingungen (IV) durch diese Transformationen eine von den speziellen Körpern unabhängige Form an und man findet als Lösung zunächst

$$\Xi = \Xi\left(\xi, \eta, \zeta, \frac{K}{Cvi}\right)$$

und mit Hilfe des durch das Einheitsvolumen gehenden Wärmeflusses die gesamte abströmende Wärme

$$Q = \frac{K\Theta}{i} \cdot f\left(\frac{K}{Cvi}\right),$$

d. h. bei der Proportionalität mit dem Temperaturüberschuß gehorcht der Wärmefluß dem Newtonschen Abkühlungsgesetz. Abgesehen davon ist der Wärmefluß noch eine Funktion von Cv, der spezifischen Wärme des vorüberfließenden Flüssigkeitsvolumens und der Wärmeleitfähigkeit K/i. Durch die Vereinfachungen gegenüber den Verhältnissen der freien Abkühlung ist es nun möglich, in diesem Ähnlichkeitsgesetz auch noch die Art der Funktion an dem einfachsten Beispiel einer unendlich dünnen Halbebene zu bestimmen, die in ihrer Längsrichtung auf beiden Seiten vom Flüssigkeitsstrom gekühlt wird. Wenn man nämlich annimmt, daß sich die Temperatur der dünnen erwärmten Schicht in der Stromrichtung im Verhältnis zur dazu senkrechten wenig ändert, kann man in dem Symbol $\Delta T \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$ gegen $\frac{d^2 T}{d x^2}$ vernachlässigen. In diesem Falle berechnet Boussinesq einen gesamten Wärmefluß

$$Q = \sqrt{\frac{KCV}{\pi}} \sum \frac{d\Theta}{\sqrt{\delta}}. \qquad (1)$$

Hier bedeutet $d\Theta$ den Zuwachs der Temperatur auf die Strecke δ des Flüssigkeitsfadens hin. Die Gültigkeit dieser Formel bleibt auch noch bestehen, wenn die Platte in irgendeiner Richtung gekrümmt ist, wenn nur die Schichtdicke im Verhältnis zum Krümmungsradius vernachlässigt werden kann. Man kann in jedem Falle nicht von einer eigentlichen Integration reden, denn über den zur Strecke δ gehörigen Temperaturzuwachs vermag die Formel nichts auszusagen, ebensowenig auch über den weiteren Verlauf der Temperatur im nächsten δ-Abschnitt. Im allgemeinen wird ja h schwächer und schwächer werden, um schließlich zu verschwinden, wenn die ganze Schicht erwärmt ist. Genaueres läßt sich aber nicht feststellen, denn selbst in einem vollkommen konstanten Strom kann man die Temperaturverteilung in einem Punkte mit dieser Methode nicht vorausbestimmen. Der Gesamtfluß ist vielmehr als proportional dem Mittel der Überschußtemperatur anzusetzen. Der Proportionalitätskoeffizient, die schon oben erwähnte äußere Leitfähigkeit oder Wärmeübergangszahl h, ist hierbei gegeben durch $\sqrt{\frac{KCV}{L}}$, wo L der Weg der Flüssigkeit längs der Platte ist.

Dieser Koeffizient findet sich auch, worauf Boussinesq aufmerksam macht, in ruhender Flüssigkeit in ähnlicher Form wieder, denn dort tritt die Größe $\sqrt{KC}$ auf. Bei kleinen Geschwindigkeiten läßt sich die Abhängigkeit von der Temperatur durch $\Theta^{1,1}$ darstellen, was etwa in der Mitte zwischen $\Theta^{1,0}$ für starke Strömung und $\Theta^{1,233}$ für ruhende Flüssigkeit liegt. Dieser Proportionalitätskoeffizient α ist aber nur scheinbar konstant, denn seine Variation läßt sich nicht von der der Größe $\Sigma d\Theta$ trennen. Diesen Koeffizienten konnte Boussinesq für verschiedene Körper berechnen, immer unter der Annahme der Anwendbarkeit der letzten Formel,

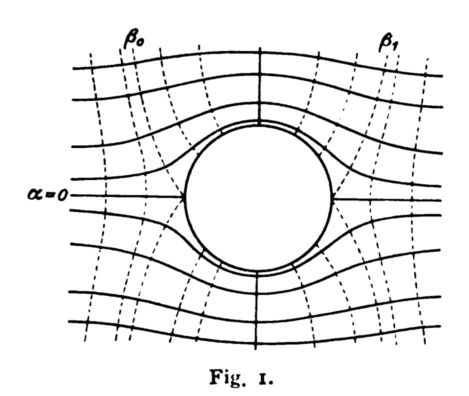


Fig. 1.

also für verhältnismäßig große Körper mit großem Krümmungsradius im Verhältnis zur Schichtdicke. Von seinen zahlreichen Resultaten sei hier nur die Formel für den allgemeinen Zylinder angeführt

$$h_z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{KCV}{L} \cdot \frac{\beta_1 - \beta_0}{L}},$$

wenn mit β_0 und β_1 die Koordinaten des Trennungs- und Wiedervereinigungspunktes des Zentralfadens bezeichnet wird. Als Spezialisierung treten hier auf für den Kreiszylinder

$$Q = h \cdot \Theta f = \frac{8b}{\sqrt{\pi}} \sqrt{KCVL} \cdot \Theta$$

und für eine dünne Platte

$$Q = \Theta \cdot \frac{4b}{\sqrt{\pi}} \sqrt{KCVL},$$

wenn b die Breite ist.

Eine Erweiterung des Bereichs der Boussinesqschen Annäherung rührt her von King (26) für dünne Drähte, bei denen man nicht mehr $\frac{d^2\Theta}{dz^2}$ vernachlässigen kann. Durch die Annahme einer linearen Quellenverteilung und unter der weiteren Annahme (die am besten mit den Versuchen übereinstimmt), daß der Wärmefluß durch jedes Flächenelement konstant ist, kann er das Gleichungssystem integrieren. Den Abschluß dieses ganzen Fragenkomplexes im zweidimensionalen Gebiet bildet eine Arbeit von K. Aichi[1] (2), der durch eine mathematisch eingehende Diskussion der von Boussinesq transformierten Gleichung eine allgemeine Lösung findet, in der die Boussinesqsche Form wie auch die Kingsche enthalten ist.

Wenn man mit King die Stärke und Verteilung der Wärmequellen längs der Oberfläche als gegeben ansieht (ξ, η ein an der Oberfläche des Körpers gegebenes Koordinatensystem), so erhält Aichi als vollständige Lösung der Gleichung das Temperaturfeld im Punkte α, β, der durch die Strom- bzw. Äquipotentiallinien gegeben ist,

$$\Theta(\alpha, \beta) = \frac{1}{2\pi K} \int_{\beta_0}^{\beta_1} Q_2(\eta) |h_1|_{\alpha=0} \cdot d\eta \, e^{n(\beta-\eta)} K_0\left(n\sqrt{\alpha^2 + (\beta^2 - \eta)^2}\right),$$

die sich von der Kingschen nur durch den Faktor h_1 unterscheidet, der definiert ist durch $d\beta = h\,ds$, also den Richtungskosinus zwischen $d\beta$ und dem Elementarteilchen ds der Oberfläche des Körpers bedeutet. $n = \frac{1}{2}\frac{CV}{K}$; $K_0(\;)$ bedeutet die Lösung der modifizierten Besselschen Gleichung von der nullten Ordnung, die für unendliches Argument null wird. Ebenso erhielt er, wenn die Temperatur vorgeschrieben ist, wie es bei Boussinesq angenommen wird:

$$\Theta = f(\eta) \text{ von } \eta = \beta_0 \text{ bis } \eta = \beta_1.$$

Das Temperaturfeld:

$$\Theta(\alpha,\beta) = -\frac{n}{\pi} \int_{\beta_0}^{\beta_1} f(\eta)\, d\eta\, e^{n(\beta-\eta)} \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + (\beta - \eta)^2}} \cdot \left(\frac{d}{d\xi}\left(K_0\left(n\sqrt{\alpha^2 + (\beta-\eta)^2}\right)\right)\right)_{\xi} = 0.$$

Aus diesen Formeln kann man ja mit Hilfe der Formel (1) die abgegebene Wärmemenge berechnen. Unter der speziellen Annahme, daß n groß sei, gewinnt er so auch die von Boussinesq und King gewonnenen Formeln, die durch einen Vergleich ergeben, daß sich die Gesamtwärmeverluste Q bei Boussinesq und King durch die verschiedenen Annahmen verhalten, wie $4 : \pi$ also

$$\frac{Q_{\text{Bouss.}}}{Q_{\text{King}}} = \frac{4}{\pi} = \frac{(Q_{\text{bei konst. Temp.}})}{(Q_{\text{bei konst. } h})}.$$

[1]) Siehe dazu auch K. Aichi Proc. Japan. 3 I p. 308, woselbst auch ältere Literatur über diese Gleichung.



Für kleines n oder kleines v, für das ja die Kingsche Formel eigentlich nicht abgeleitet war, erhält er wie jener hier

$$Q = 2\pi K \frac{\Theta\left(o, \frac{\beta_1}{2}\right)}{\log \frac{4e}{\gamma n \beta_1}}$$

unter der Annahme, daß für den Punkt o, $\frac{\beta_1}{2}$ die Mitteltemperatur des Körpers angenommen wird, im Gegensatz zu King, der diese (vielleicht weniger gut) im Punkte β_1 annimmt, und dessen Formeln sich dann entsprechend ändern. Analog erhält er für konstante auf α von β_0 bis β_1 vorgeschriebene Körpertemperatur

$$Q = 2\pi K \Theta_0 / \log \frac{4}{\gamma n \beta}; \quad \gamma = 1{,}711.$$

Erwähnt sei hier schließlich noch die elegante Methode der Dimensionalvergleichung. Rayleigh (48) erhält aus dem allgemeinen Ansatz $F = a^x \Theta^y v^z c^u x^v$ durch sie $Q = K l \Theta F(bvc/K)$ wo unter l und b die Länge und Breite der Platte zu verstehen sind. Wenn nun durch einen Versuch oder z. B. aus der Boussinesqschen Theorie die Form der Funktion näher bestimmt wird, so gelangt man auf viel kürzerem Wege zu der mit der Boussinesqschen Formel übereinstimmenden $Q = K l \Theta \sqrt{bvc/K}$. Die Bestimmung der Funktion durch einen Versuch würde dabei auch noch das Gebiet der langsamen Strömung umfassen und erlauben, die gesamte Lösung durch einen dem Aichischen analogen Ausdruck wiederzugeben.

Ein interessanter Vergleich, den schon King (26) zieht, ist gegeben durch die Größe der Kühlung der langsamen Strömung und der bei ruhender Flüssigkeit in der Fassung von Langmuir (30, 55). Denn dort heißt es auch

$$Q = \frac{2\pi \varphi(T_0, T_1)}{\ln b/a},$$

wobei T_0 die Flüssigkeits- und T_1 die Körpertemperatur ist. Ob aber die durch ähnliche Formeln dargestellten physikalischen Vorgänge nur auch so ähnlich sind wie diese, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden, denn bei der erzwungenen Kühlung sind durch die Vernachlässigung der Größe $ga T$ (s. o.) von vornherein Konvektionsströme ausgeschlossen und man kann nicht bei der Schwierigkeit der Theorie und des Experiments auch auf ein tatsächliches Fehlen der Konvektion schließen. Eine Stütze dieser Annahme wären die Photographien in parallelem Licht und mit der Schlierenmethode, die Roy (47) und Pramanik (46) in Luft gemacht haben, und die um den Heizdraht eine ruhende, heiße Gashaut allerdings nicht sehr deutlich erkennen lassen. Dagegen würde sprechen, daß sich gerade bei langsamer Geschwindigkeit Konvektionsströme besser ausbilden und bemerkbar machen müssen und insofern ist die Formel gewissen Beschränkungen unterworfen, die in der Ungültigkeit der Voraussetzungen beruhen.

§ 2. Einführung der inneren Reibung.

Während die Betrachtungen im § 1 nur für den Vergleich verschiedener Gase oder verschiedener Geschwindigkeiten derselben Flüssigkeit Geltung haben, wird die Theorie durch Einführung der inneren Reibung auf einen Bereich ausgedehnt, der auch den Vergleich verschiedener tropfbarer Flüssigkeiten und Gase untereinander zuläßt und auch hinsichtlich des Temperaturintervalls bei ersteren einen größeren Spielraum läßt.

Die Herleitung von Modellregeln verläuft ganz analog wie oben und knüpft entweder an die Methode der Dimensionalvergleichung oder an die Diskussion der Differentialgleichungen an. Der erstere Weg von Rayleigh (48) führt durch Hinzunahme des kinematischen Reibungskoeffizienten zu dem oben angeführten Gesetz zu der Formel

$$h \sim \frac{K\Theta}{l} F\left(\frac{avC}{K}, \frac{C\nu}{K}\right).$$

In dem 2. Falle lauten die den Gleichungen I—III entsprechenden

$$\text{I}' \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

$$\text{II}') \quad \frac{1}{\varrho}\frac{\partial P}{\partial x} = -u' + \nu \Delta u,$$

$$\frac{1}{\varrho}\frac{\partial P}{\partial y} = -v' + \nu \Delta v,$$

$$\frac{1}{\varrho}\frac{\partial P}{\partial z} = -w' + \nu \Delta w = ga T,$$

$$\text{III}') \quad T' = \frac{K}{C} \Delta T,$$

Hierbei soll, wie in dem § 1 die Größe $ga T$, die den Auftrieb und damit die Konvektionsströme mißt, weggelassen werden. Wir können nur also solche Messungen zum Vergleich heranziehen, bei denen sich durch geringe Temperaturdifferenz oder große Strömungsgeschwindigkeit nur eine dünne Schicht erwärmt hat. Mit denselben Grenzbedingungen wie Boussinesq (8) kann dann Davis (17) durch eine Transformation wieder die Ausschaltung der individuellen Materialkonstanten erreichen, ohne

daß der Bau der Gleichungen geändert wird. Sie sind dargestellt durch

$$\xi, \eta, \zeta = \left(\frac{v_\infty}{\nu}\right) x, y, z, \quad u, v, w = v_\infty (U, V, W),$$

$$\Xi = \Theta T, \quad P = \varrho v_\infty \Pi \cdot \frac{C\nu}{K}, \quad t = \left(\frac{\nu}{v_\infty}\right)^2 t.$$

Diese bleiben jedoch nur in Geltung für Gase, bei denen $\frac{C\nu}{K} = 1$ gesetzt ist, oder für starkreibende Flüssigkeiten, bei denen $u', v', w' << \Delta u, v, w$ ist. Über den tatsächlichen Geltungsbereich kann natürlich nur durch das Experiment entschieden werden. Davis erhält so für ähnliche Körper, bei denen $\frac{L v}{v_\infty}$ konstant ist, die Dimensionsformel $h \sim K v_\infty \frac{\Theta}{\nu}$, oder in etwas anderer Fassung (17, 19)

$$h = \left(K v_\infty \frac{\Theta}{\nu}\right) f \left\{\frac{v_\infty L}{\nu}, \frac{v_\infty^2 t}{\nu}\right\}.$$

Im stationären Fall ist dann

$$\frac{hL}{K\Theta} = F\left(v_\infty \frac{LC}{K}, \frac{C\nu}{K}\right).$$

Diese Formel geht über in die Formel

$$\frac{hL}{h\Theta} = F\left(v_\infty \frac{LC}{K}\right)$$

für den Fall sehr viskoser Flüssigkeiten. Dabei ist bemerkenswert, daß für Flüssigkeiten großer Viskosität wie für solche verschwindender Reibung dieselbe Formel gilt.

Eine vielleicht noch umfassendere Anwendung des Ähnlichkeitsprinzips hat schon vor Davis Nusselt (34) gemacht. Er erhält durch den Ansatz der oben angegebenen Gleichungen für Bewegung und Wärmeabgabe bei zwei ähnlichen Zuständen für die Ähnlichkeitskoeffizienten eine Reihe charakteristischer dimensionsloser Größen, die sich durch eine nähere Diskusion auf die zwei Versuchsparameter $\frac{v_\infty d}{a}$ und $\frac{a}{\nu}$ für Zylinder reduzieren. Es ergibt sich dann für den Wärmeverlust bei Zylindern

$$h = \pi k L \psi\left(v_\infty \frac{d}{a}, \frac{a}{\nu}\right)$$

und im Rohr

$$h = K \Theta_a d \psi\left(\frac{L}{d}, \frac{v_\infty l_0}{\nu}, \frac{a}{v_\infty l_0}\right),$$

wobei $a = \sqrt{\frac{K}{C\nu}}$ ist. In ganz analoger Weise kann diese Methode auch auf ruhende Flüssigkeiten übertragen werden. Dies ist von Nusselt auch in einer Arbeit (36) unternommen, die leider im ersten Teil versehentlich unberücksichtigt blieb. Er erhält darin genau die gleichen Resultate wie Davis schon vor diesem. Die Darstellung ist hierbei elementarer wie die Davissche. Die Schwierigkeit liegt aber wohl darin, daß man angeben muß, wo solche ähnlichen Zustände vorhanden sind. Die Bedingungen dazu liegen aber in den vielen einzelnen dimensionslosen Größen bzw. ihren Bedingungsgleichungen enthalten und wegen ihrer Anzahl läßt sich also der Gültigkeitsbereich der gefundenen Formel schwerer abschätzen.

In allen diesen Betrachtungen, die auf die Abfassung von Modellregeln hinauslaufen, bleibt naturgemäß eine unbestimmte Funktion erhalten. Während diese im § 1 bei idealen Flüssigkeiten an einfachen Spezialfällen bestimmt werden konnte, ist das hier nicht mehr möglich und es muß eine andere Methode zur Hilfe genommen werden. In dieser Richtung liegen 2 Arbeiten von Davis (15), der im Anschluß an Reynolds (49) die Wärmeabgabe mit dem Strömungswiderstand bzw. mit der äquivalenten Reynoldsschen Zahl vergleicht. Die experimentellen Ergebnisse sind in § 4 berücksichtigt. In diesem Falle ist der von Reynolds intuitiv erkannte Zusammenhang zwischen Reibungswiderstand und Wärmeabgabe als ähnlichen Vorgängen benutzt, der dann von Prandtl (44, 45) in seiner Grenzschichtentheorie ausgebaut wurde, die eben in dieser Ähnlichkeit der Wärmeleitung und -konvektion mit der inneren Reibung und Impulskonvektion beruht. Mit Hilfe dieser Arbeiten gelang es Pohlhausen (43), die oben erwähnte unbekannte Funktion im zweidimensionalen Fall für nicht große ν, K zu bestimmen durch Übertragung der Grenzschichtentheorie auf die laminare Strömung. Zur Lösung der dabei auftretenden Gleichungen diente ihm die gleichfalls von Prandtl (45) zuerst angegebene Vereinfachungsmethode innerhalb dieser Schicht durch Abschätzung und passende Vernachlässigung der einzelnen Glieder. Sein Gedankengang ist ungefähr folgender. Wir wollen, wie schon oben, unter α die Stromlinien und unter β die dazu senkrechten verstehen. Es steigt dann in der Grenzschicht von der Dicke ε, die in jeder reibenden Flüssigkeit an dem festen Körper haftet, die Geschwindigkeit von 0 bis v_∞, der Geschwindigkeit der Potentialströmung. Dann muß also $\frac{du}{d\beta}$ von der Größenordnung $\frac{1}{\varepsilon}$ sein oder $\frac{\partial^2 u}{d\beta^2}$ von der Größenordnung $\frac{1}{\varepsilon^2}$, während $\frac{\partial u}{\partial \alpha}, \frac{\partial^2 u}{\partial \alpha^2}$ als

für die Abschätzung ohne Wert von der Größenordnung 1 angenommen werden können. Unter der analogen Annahme einer Schichtdicke ε_1, in der die Temperatur von 0 bis Θ ansteigt, folgt $\frac{\partial \Theta}{\partial \beta}$ von der Größenordnung $\frac{1}{\varepsilon_1}$. Wenn dann die einzelnen Gleichungen des Problems (I—IV) unter diesen Annahmen diskutiert werden, ergibt sich, daß innere Reibung und Wärmeleitung nur von Einfluß sind, wenn ν von der Größenordnung ε^2 und K von der Größenordnung $\varepsilon_1{}^2$ sind, mit anderen Worten wenn die Grenzschichtendicke $\varepsilon = \sqrt{\nu}$ und $\varepsilon_1 = \sqrt{K}$ sind. Wenn nun ν und K von der gleichen Größenordnung klein sind, dann gehen die Gleichungen (I—IV) über in die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
&\text{I}' && \frac{\partial u}{\partial \alpha} + \frac{\partial v}{\partial \beta} = 0,\\
&\text{II}'' && \nu \frac{\partial^2 u}{\partial \beta^2} = u \frac{\partial u}{\partial \alpha} + v \frac{\partial u}{\partial \beta},\\
&\text{III}' && K \frac{\partial^2 T}{\partial \beta^2} = \varrho c \left(u \frac{\partial T}{\partial \alpha} + v \frac{\partial T}{\partial \beta} \right),\\
&\text{IV}'' && \text{für } \beta = 0 \qquad u v = 0\\
& && \text{,,} \quad \beta = \infty \qquad u = u_\infty = \text{const.}
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Diese Gleichungen erlauben im Falle einer einseitig bespülten dünnen Ebene durch den bekannten Ansatz eines Geschwindigkeitspotentials und durch eine passende Koordinatentransformation eine Lösung. Die Substitution ist gegeben durch folgende Gleichungen

$$\xi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{u_\infty}{\nu}} \cdot \frac{\beta}{\alpha}; \quad \psi = \sqrt{\nu u_\infty} \sqrt{\alpha}\, \zeta(\xi);$$
$$T = T_1 - (T_1 - T_0) \cdot \Theta(\xi).$$

Hier bedeutet $\zeta(\xi)$ eine komplizierte, von Blasius (10) berechnete Funktion, T_1 die Temperatur des heißen Körpers, T_0 die der Flüssigkeit. Unter Benutzung des schon von Boussinesq angewandten, hier aber präziser gefaßten Ansatzes für die übertragene Wärmemenge

$$Q = -K \int_F \left(\frac{\partial T}{\partial \beta} \right)_{\beta = 0} dF,$$

wo F die Kühlfläche ist, findet er als Resultat

$$Q = \alpha(\sigma) \cdot K \cdot \sqrt{\frac{u_\infty l}{\nu}} \cdot b (T_1 - T_0);$$

l und b sind Länge und Breite der Kühlfläche, σ die dimensionale Größe $\frac{\nu \varrho c}{K}$ und

$$\alpha(\sigma) = \frac{1}{\int\limits_0^\infty e^{-\sigma \int\limits_0^\xi \varrho(\xi)} d\xi}$$

eine Funktion, die auch bei Pohlhausen graphisch dargestellt ist.

Wenn wir die Abhängigkeit der abgegebenen Wärmemenge von der Geschwindigkeit herausgreifen und dieselbe in den von Davis (15, 19) und Rayleigh (48) abgeleiteten Formeln annehmen, so erhalten wir nach Davis für Zylinder

$$Q = m K b \Theta \sqrt{\frac{l v C}{K}, \frac{C v}{K}}$$

und nach Rayleigh

$$Q = m K b \Theta \sqrt{\frac{l v C}{K}, \frac{C v}{K}}$$

in vollkommener Übereinstimmung mit Pohlhausen, wobei diese Formel durch Division der Argumente in die Pohlhausensche Form übergeht und nur die Proportionalitätskoeffizienten $\alpha(\sigma)$ und m verschieden sind. Daß eine derartige Potenzform bestand, hätte vielleicht schon aus dem Boussinesqschen Ansatz (8) für verschwindende innere Reibung geschlossen werden können. Für Gase mit $\frac{c\nu}{K} = 1$, für Flüssigkeiten mit kleiner Wärmeleitung und Reibung und schließlich für Flüssigkeiten mit großer innerer Reibung gelten die hier angeführten Betrachtungen, so daß wohl nahezu das ganze Gebiet behandelt ist. Der Bereich des durch die verschiedenen Theorien überdeckten Gebietes läßt sich naturgemäß mangels einer vollständigen Diskussion der Gleichungen nur durch Versuche bestimmen. Es fehlt vor allem noch wie bei den idealen Flüssigkeiten die Diskussion für kleine Geschwindigkeiten, bei der das Glied gaT, das den Auftrieb bestimmte, nicht mehr zu vernachlässigen wäre und die Hinzunahme der Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Versuchskonstanten (s. den Bericht von R. Seeliger (55) S. 286).

Zu erwähnen ist hier noch die Rechnung von W. Nusselt (35) über die Wärmeabgabe eines durchströmten Rohres. Unter der Annahme einer parabolischen Geschwindigkeitsverteilung und Vernachlässigung des axialen Wärmestromes diskutiert er die Fouriersche verallgemeinerte Wärmeleitungsgleichung und löst sie durch Ansatz von e-Funktionen als partikulären Integralen. Seine Lösung lautet zunächst für das Temperaturfeld

$$\begin{aligned}
\Theta = {} & 1{,}48\, \Theta_a e^{-3{,}56 \cdot \frac{a}{v_m K} \cdot \frac{z}{K}} \cdot R_0\left(\frac{r}{R}\right)\\
& - 0{,}81\, \Theta_a e^{-22{,}178 \cdot \frac{a}{v_m K} \cdot \frac{z}{K}} \cdot R_0\left(\frac{r}{R}\right)\\
& + 0{,}35\, \Theta_a e^{-305 \cdot \frac{a}{v_m K} \cdot \frac{z}{K}} \cdot R_0\left(\frac{r}{R}\right)
\end{aligned}$$

wo $R_0, R_1, R_2 \ldots$ oszillierende, dem Besselschen ähnliche Funktionen von $\frac{r}{R}$ sind. Aus diesen kann dann leicht die übergehende Wärme berechnet werden

$$Q = \frac{K}{d}\,\psi\left(\frac{z}{d}, \left(\frac{a}{v_m d}\right)\right),$$

die sich auch für höhere Geschwindigkeiten, d. h. kleine erwärmte Schichten angenähert als Potenzfunktion darstellen läßt. Diese Behandlungsweise ist ähnlich der von King (26) und Aichi (2) eingeschlagenen und führt auch zu einem ähnlichen Resultat, das sowohl langsame wie schnelle Bewegung umfassen kann. Wenn nämlich hier die erwärmte Schicht nicht mehr vernachlässigenswert dünn im Verhältnis zum Radius ist, bleiben die oben formulierten Grenzbedingungen für unendliche Entfernung nicht mehr in Geltung. Trotzdem könnte man wohl durch geeignete Wahl des Geschwindigkeitsprofils vielleicht eine Ausdehnung des Lösungsbereiches erreichen und so einen Fall diskutieren, in dem der Auftrieb der erwärmten Flüssigkeitsteilchen eine Rolle spielte. Hierzu gehört auch die Theorie von Rice (50), die auf demselben Grundgedanken aufgebaut ist, wie die Prandtl-Kármánsche Theorie der Wärmeabgabe. Auch er berechnet eine Schicht, die dem heißen Körper anhaftet und in der sich der gesamte Temperaturabfall ausbildet; mittels einer Dimensionalvergleichung und des Ansatzes $Q = K\left(\frac{\eta}{\varrho l v}\right)^{\alpha}$ erhält er einen Ausdruck wie Boussinesq, Nusselt und Davis:

$$Q = \left(\frac{AKt}{K_0 l}\right)\left(\frac{\eta c_p}{K}\right)^{\beta}\left(\frac{\varrho l v}{\eta}\right)^{\alpha},$$

wobei K_0, α, β numerische Konstanten sind. Bei der Spezialisierung auf Röhren, nimmt er aber im Gegensatz zu Nusselt (34) eine völlige Unabhängigkeit der Exponenten an, eine Annahme, die sich natürlich aus keiner der beiden in Frage stehenden Theorien beweisen läßt. In demselben Sinne wie Prandtl (44, 45) kann er natürlich auch eine Formel zwischen Reibungswiderstand uud Wärmeabgabe ableiten.

§ 3. Abkühlung im turbulenten Flüssigkeitsstrom.

Eine viel größere praktische Bedeutung wie die Abkühlung im laminaren Flüssigkeitsstrom besitzt diejenige im turbulenten. Sie ist in den meisten Fällen durch die äußeren Bedingungen zwanglos gegeben und wegen ihres größeren Kühlvermögens erwünscht. Zu Beginn der theoretischen Entwicklung versuchte man diese stärkere Kühlfähigkeit durch einen größeren Wärmeleitungskoeffizienten zu erklären; doch sei hier darauf nicht näher eingegangen. Die Betrachtungen Nusselts (34) haben natürlich wie für laminare Strömung so auch hier Geltung. Die ersten Ansätze rühren hier von Reynolds her, der im Anschluß an die Verhältnisse der laminaren Strömung die Wärmeabgabe mit ihrem Reibungswiderstand in Verbindung setzte, und durch Versuche ihre funktionelle Zusammengehörigkeit prüfte. Prandtl hat, wie bekannt, diese integralen Zusammenhänge spezialisiert zu seiner Grenzschichttheorie. Indem er im Anschluß an eine Arbeit von Nusselt (34) die abgegebene Wärme mit dem Druckgradienten in Verbindung setzt $Q = K\Theta l\frac{dp}{dx}$, der aus Dimensionsbetrachtungen als $f\left(\frac{\varrho v l}{K}\right)$ gefunden wird, gelangt er bei Übertragung auf tropfbare Flüssigkeiten zur Annahme einer laminaren Grenzschicht, die den turbulenten Strom gegen die Rohrwand begrenzt. Für diesen Fall ergibt sich für den aus Dimensionalbetrachtungen gefundenen Ausdruck der abgegebenen Wärme pro Flächen- und Zeiteinheit $h = \frac{K}{2r}\,\Phi(\xi, \nu)$ eine Abschätzung der unbestimmten Funktion Φ dadurch, daß bei der turbulenten Strömung in der Nähe der Wand die Konvektion gegen die Zähigkeitswirkungen zurücktritt. $\Phi(\xi, \nu)$ ist dann

$$= \frac{\varphi(\xi)}{\mu - (\mu - 1)\left(\frac{v'}{\bar{v}}\right)},$$

wo $\frac{v'}{\bar{v}} = \frac{1}{\mu}\,\varphi(\xi)$, für $\psi(\xi) = 0$ stark turbulent,

$\frac{v'}{\bar{v}} = \varphi(\xi)$, für $\psi(\xi) = 1$ laminar.

Dabei ist ξ die Reynoldssche Zahl,

$$\mu = \frac{K}{C\nu}, \quad \frac{v'}{\bar{v}} = \psi(\xi),$$

v' die Geschwindigkeit in der Entfernung ε an der Wand, $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit der Strömung.

Eine Erweiterung erfahren die Betrachtungen Prandtls dnrch eine Bemerkung von Kármán (27), daß der Anteil der eigentlichen Reibung bei größeren Reynoldsschen Zahlen bis auf eine sehr dünne Schicht an der Wand verschwindend klein ist, so daß die Schubspannung fast ausschließlich als Mittelwert der Impulskonvektion aufzufassen ist. Unter der weiteren Annahme, daß die Impulsübertragung und die Wärmeübertragung durch denselben, ungeordneten molaren Prozeß bewirkt wird, kann

er aus dem Ansatz für die Reibung, wenn mit ε die Schichtdicke bezeichnet wird,

$$\tau = q(\varepsilon, \eta, u)\frac{d(\eta\varrho)}{dy} = 0{,}805\left(\frac{\tau_0}{\varrho}\right)^{3/7} \nu^{1/7} Y^{6/7} d\frac{(u\varrho)}{dy};$$
$$\left(Y = \frac{r^2 - y^2}{2r}\right)$$

auf einen entsprechenden Ansatz für die Wärme schließen:

$$q = 0{,}805\,\varrho\left(\frac{\tau_0}{\varrho}\right)^{3/7} \nu^{1/7} Y^{6/7} \frac{d(c\varrho T)}{dy}.$$

Dieser Ansatz läßt sich auch bis an die Wand selbst fortsetzen, falls man dort für die molekulare Wärmeübertragung dieselbe Proportionalität annehmen will, was für Körper gilt, die die Gleichung $\frac{C\nu}{K} = 1$ befolgen.

Auf Grund dieses Ansatzes führt H. Latzko (29) nun für einige Fälle unter Vernachlässigung von temperaturbedingten Druck- und Dichtedifferenzen die Berechnung der abfließenden Wärmemenge durch. Wir folgen im wesentlichen seiner Arbeit, die bisher fast ohne Ergänzung geblieben ist. Er überträgt zunächst den Gedanken der kinetischen Gastheorie, der zum Gesetz der Wärmeleitung führte, auf den Fall der turbulenten Unordnung und erhält so für

$$q = \beta C \bar{v} \frac{\partial T}{\partial y} \cdot \lambda,$$

wo $\beta \bar{v} \lambda$ der „Turbulenzkoeffizient" ist. λ ist eine Art mittlerer Weglänge. Dieser Turbulenzkoeffizient in Verbindung mit C stellt eine ähnliche Konstante dar, wie die Leitfähigkeit K bei der ruhenden Flüssigkeit. In Verbindung mit dem Kármánschen Ansatz ergibt sich schließlich

$$q = \frac{7}{B}\left(\frac{\tau_0}{\varrho}\right)^{3/7} \nu^{1/7} C Y^{6/7} \frac{dT}{dy}.$$

Dieser Ansatz, der für Geschwindigkeiten, die etwa der 5 fachen Geschwindigkeit wie die kritische Zahl entsprechen, bringt hier die Annahme der gleichen Proportionalität zwischen q und τ wie zwischen K und η. Der hierdurch begangene Fehler wird für Gase, wie die Experimente zeigen, vernachlässigenswert; eine Erweiterung auf tropfbare Flüssigkeiten liegt bisher nicht vor.

Mit Hilfe dieses Elementargesetzes ist es Latzko nun möglich, den Wärmeaustausch im Rohr zu berechnen. Es gibt dabei 4 wohl zu unterscheidende Fälle:

1. Hydrodynamisch und thermisch ausgebildeter Zustand mit festem Geschwindigkeitsprofil;

2. Hydrodynamisch ausgebildeter, thermisch nicht ausgebildeter Zustand.

3. Hydrodynamisch unausgebildeter, thermisch ausgebildeter.

4. Hydrodynamisch und thermisch nicht ausgebildeter Zustand.

Für den ersten Fall erhält er aus der Wärmebilanz

$$\frac{\partial}{\partial y}(2\pi y q) = C u \frac{\partial T}{\partial z} 2\pi y$$

unter Benutzung des obigen Gesetzes eine Differentialgleichung, die den Randbedingungen genügen muß:

$$T = 0 \text{ für } y = r,$$
$$\frac{dT}{\partial y} = 0 \quad „ \quad y = 0,$$

für $z = 0$ ist die Temperaturverteilung gegeben.

Die Integration ergibt die recht komplizierte Gleichung des Temperaturfeldes im Rohr:

$$T = T_0 \left\{ \begin{array}{l} 1{,}129\, e^{-0{,}151\left(\frac{\nu}{vd}\right)^{1/4} \cdot \frac{z}{d}} [0{,}9544\, x - 0{,}0212\, x^3 + 0{,}0668\, x^5] \\ - 0{,}180\, e^{-2{,}844 \cdot \left(\frac{\nu}{vd}\right)^{1/4} \cdot \frac{z}{d}} [-0{,}7472\, x - 4{,}275\, x^3 + 6{,}022\, x]^5 \\ + 0{,}049\, e^{-29{,}42 \cdot \left(\frac{\nu}{vd}\right)^{1/4} \cdot \frac{z}{d}} [20{,}34\, x - 54{,}80\, x^3 + 35{,}47\, x^5]. \end{array} \right\}$$

Eine Darstellung über einen Rohrquerschnitt hin ist durch seine Fig. 2 gegeben, in der die aufeinanderfolgenden Zustände d, c, a, b angegeben sind, wenn man zu Anfang rechteckige Temperaturverteilung d angenommen hat.

Latzko berechnet dann mit dem obigem Elementargesetz aus der Formel $h = \frac{q_0}{T_m}$ die Wärmeübergangszahlen, wo T_m die mittlere Flüssigkeitstemperatur ist, und findet sie zu

$$h = 0{,}0346\, v C \left(\frac{\nu}{vd}\right)^{1/4} \frac{1{,}078\, e^{-k_1 z} + 0{,}134\, e^{-k_2 z} + 0{,}980\, e^{-k_3 z}}{0{,}970\, e^{-k_1 z} + 0{,}024\, e^{-k_2 z} + 0{,}006\, e^{-k_3 z}}.$$

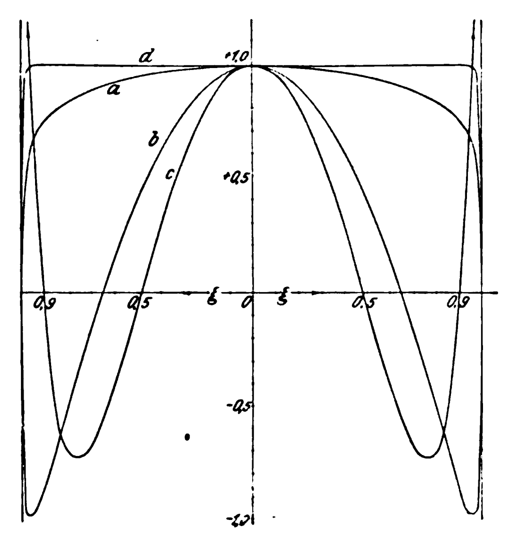


Fig. 2. Aus Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik. VDI-Verlag G. m. b. H.. Berlin.

Hierbei ist gesetzt

$$k_1 = 0{,}1510 \frac{1}{d}\left(\frac{\nu}{v d}\right)^{1/4},$$

$$k_2 = 2{,}844 \frac{1}{d}\left(\frac{\nu}{v d}\right)^{1/4},$$

$$k_3 = 29{,}42 \frac{1}{d}\left(\frac{\nu}{v d}\right)^{1/4},$$

(das analoge Resultat für Laminarströmung hat Nusselt berechnet). Durch den Hinweis von Gröber (20) und die Berechnung von Schack (54) hat es sich aber inzwischen gezeigt, daß statt der wahren Mitteltemperatur

$$T_m = \frac{2\pi \int\limits_0^R T r d}{\pi R}$$

eine andere Mitteltemperatur T_g einzusetzen ist, die durch die Gleichung

$$T_g = \frac{\int\limits_0^R T u r d r}{\int\limits_0^R u r d r}$$

bestimmt ist. Die Differenz zwischen beiden so definierten Mitteltemperaturen ist gegeben durch

$$T_g - T_q = \frac{1}{72}(T_A - T_R);$$

(T_A Rohrrandtemperatur, T_R Rohrachsentemp.) und ihr Verhältnis

$$\frac{T_g}{T_m} = \frac{8}{9} \cdot \frac{8 + \frac{T_R}{T_A}}{7 + \frac{T_R}{T_A}},$$

mit dem dann die Formel Latzkos multipiziert werden muß. Eine experimentelle Prüfung der Kármán-Prandtlschen Theorie ist dann nach Schack gegeben durch die Tatsache, daß in einer Entfernung von $0{,}75\,R$ von der Achse aus eine Temperatur herrschen muß, die sich zusammensetzt aus

$$T_g = \frac{8}{9} T_A + \frac{1}{9} T_R.$$

Analoges gilt für den hydrodynamisch unausgebildeten Zustand. Die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl α von der Rohrstelle nimmt rascher ab wie für laminaren Strom und nähert sich einem Minimalwert, der aber nicht wie bei jener von der Geschwindigkeit unabhängig ist, sondern durch die Gleichung

$$h_{\min} = 0{,}0384\, \bar{v} C \left(\frac{r}{\bar{v} d}\right)^{1/4}$$

bestimmt ist, die mit den von Reynolds (49) entwickelten Formeln analog ist. Es treten hier bemerkenswerterweise nur die Größen auf, die für die molare Wärmeübertragung wichtig sind, während die für die molekulare ganz zurücktreten. Das allgemeine Temperaturfeld läßt sich für diesen Fall durch die Formel wiedergeben

$$T = T_0 \left(\frac{y}{r}\right)^{1/7} \left\{1{,}112 - 0{,}0819 \frac{y}{r} - 0{,}0305 \left(\frac{y}{r}\right)^2\right\},$$

woraus

$$h_n = K v \left(\frac{r}{\bar{v} d}\right)^{1/4}$$

folgt, wenn man mit K eine reine, aber kompliziert gebaute Funktion von $\left(\frac{\partial}{r}\right)$ bezeichnet. Die von Latzko gezeichnete Fig. 3 zeigt, daß der Abfall bei nicht ausgebildeter Strömung (der laminaren verwandter) viel weniger rasch erfolgt, wie bei hydrodynamisch ausgebildeter. Das analoge Resultat für die Platte ist

$$h = 0{,}0356\, C U \cdot T_0 l \cdot \left(\frac{r}{U l}\right)^{1/5},$$

wenn man unter U die Geschwindigkeit der ungestörten Strömung versteht. Auch hier müßte h mit dem Verhältnis $\frac{T_m}{T_g}$, das aber nicht den obigen Wert hat, multipliziert werden, um das richtige Resultat zu erhalten. Diese ganzen Betrachtungen sind aber, wie oben erwähnt, nur erst für Gase angestellt und lassen sich nicht ohne weiteres auf die tropfbaren Flüssigkeiten übertragen, denn dort kann man nicht mehr die Kohäsion vernachlässigen und an der Analogie von Wärme und Impulsleitung festhalten $\left(\frac{K\varrho}{c\eta} \neq 1\right)$. Die Übertragung kann dann nur



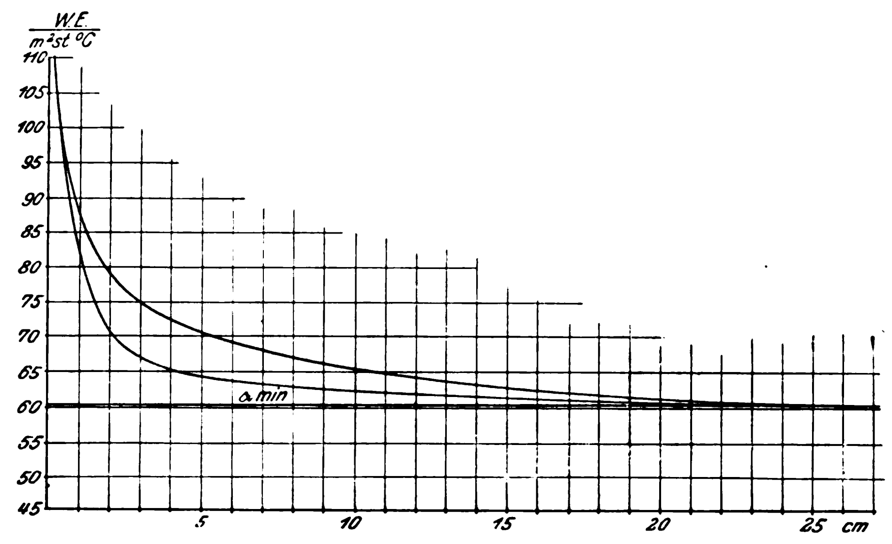


Fig. 3. Aus Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik. VDI-Verlag G. m. b. H. Berlin.

dort stattfinden, wo die molaren Vorgänge überwiegen, d. h. überall bis auf eine dünne Oberflächenschicht, die wesentlich dünner ist wie die Grenzschicht. Auch diese Übertragung hat Latzko angekündigt.

§ 4. Vergleich mit der Erfahrung.

Zur Prüfung der hier angeführten Theorien ist das bisher vorliegende Material in den meisten Fällen in recht weitgehender Weise geeignet, besonders da die Versuchsergebnisse meistens ein größeres Gebiet umfassen, als von den einzelnen Theorien beherrscht wird. Die Prüfung wird hauptsächlich geschehen müssen hinsichtlich der Größe und Temperatur des heißen Körpers und der Geschwindigkeit und Natur des abkühlenden Mediums. Die Körpergrößen ändern sich hierbei im Verhältnis $1:10^4$, die Temperatur reicht bis zu 1200^0 C und die Zähigkeit der Flüssigkeit bis zu der des Glyzerins, wenngleich die Hauptmessungen an Luft vorgenommen sind. Über die dadurch bedingte Variabilität der für die Flüssigkeit charakteristischen Größe $\frac{cv}{K}$ unterrichtet Tabelle I, § 6 des obenerwähnten Berichtes von R. Seeliger (55).

Über ältere Versuche berichtet eingehend Compan (14), der auch selber Versuche an einer Kugel angestellt hat, die sich in ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit angenähert durch $\sqrt{v}$ darstellen läßt.

Aus praktischen Gründen wurden jedoch meistenteils drahtförmige Körper untersucht, die elektrisch geheizt wurden und deren Widerstand ein Maß für ihre Temperatur war. Die Diskusion der hierauf bezüglichen Arbeiten hat Davis (15) bereits vollkommen durchgeführt, so daß hier nur eine kurze Wiedergabe genügt. Für Gase reduziert sich ja die allgemeine Formel $\frac{vdc}{K}$ zunächst auf die von King (26) gegebene Darstellung seiner Beobachtungen

$$h = B\sqrt{vd} + C,$$

wo B und C zwar praktisch konstant, aber doch in geringem Grade von der Übertemperatur und C außerdem noch vom Drahtdurchmesser abhängig sind. Wie die Figur zeigt, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung von Beobachtung und Theorie (die geringen Abweichungen der Messungen Carpenters (12) sind schon von Davis diskutiert) und der Wärmeverlust scheint hier praktisch von Übertemperatur und Drahtdicke unabhängig zu sein, wenngleich die Verhältnisse bei den viskosen Flüssigkeiten auf geringe derartige Abweichungen schließen lassen. Folgende Tabelle von Davis (15) gibt die Variation der verschiedenen Variabeln bei verschiedenen Beobachtern.

Name	d (cm)	v (cm/sec)	θ (°C)
Hughes (22)	0,4—2	$2—15.10^2$	100^0
,,	5.06		
Carpenter (12)	5.1		85
King (26)	0,003 bis	$17,8\cdot10^2$	200—1200
,,	0.015		
Kennelly (28)	0,0204	$8-10\cdot10^2$	51^0, 128^0
Compan (14)		$3—6\cdot10^2$	$17—290^0$

Hier sind auch die Versuche von Thomas (60) zu erwähnen, soweit sie sich aus den in technischer Hinsicht angestellten verwerten lassen. Es findet bei einem Drahtdurchmesser von $7,84\cdot10^{-3}$ cm und einer Windgeschwindigkeit

bis zu 26,1 cm/sec eine angenäherte Proportionalität mit $\sqrt{v}$ bei höheren Temperaturen (Strom = 1,4 — 1,5 Amp.) statt, während bei niedrigen sich eine geringere Potenz ergibt. Zu bemerken ist jedoch, daß das gemessene v nur ein Mittelwert des tatsächlich vorhandenen ist, abgesehen davon, daß teilweise die Geschwindigkeit der freien Konvektionsströmung, die experimentell bestimmt wurde, mit der der Stromgeschwindigkeit vergleichbar wird. Erstere wächst

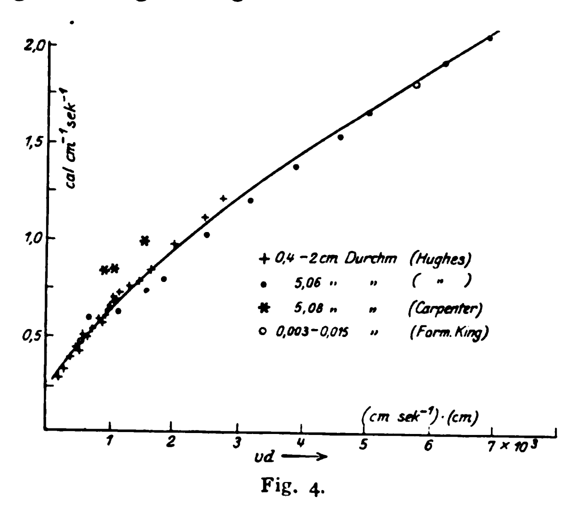


Fig. 4.

in befriedigender Übereinstimmung mit Kings Rechnung (26) für ideale Gase von 3,1 auf 15,9 cm/sec, wenn die Drahttemperatur von 135 auf 677° C wächst. Aus diesen Gründen, und zugleich deshalb, weil der Apparat wegen technischer Forderungen nicht klare Versuchsbedingungen erlaubt, können auch die von Thomas angestellten Versuche über Abkühlung in anderen Gasen als Luft nur qualitativ herangezogen werden. Es wurden solche angestellt in trockener und feuchter Luft, O_2, CO_2, Kohlengas und H_2, wobei die Abkühlungsgröße in der angeführten Reihenfolge von Luft zu Wasserstoff hin wächst. Der Unterschied ist aber nicht sehr bedeutend und liegt zwischen den beiden Luftarten bei 2 Proz., zwischen trockener Luft und Sauerstoff bei ca. 6 Proz.

Die Versuche von Worthington und Malone (61) an Wasser, die sich in obige Figur gut einordnen lassen, erfuhren durch Davis in einer nächsten Arbeit (18) einen Ausbau auf andere viskose Flüssigkeiten. Wasser, Paraffin und drei Sorten Transformatorenöl wurden untersucht, wobei bei letzteren die Darstellung durch die Funktion $\left(\frac{v\,d\,c}{K}\right)^{1/2}$ versagt. Eine empirische Formel

$$\frac{H}{K} = N\left(\frac{vdc}{250K}\right)^n,$$

wo n variiert wie $\left(\frac{K}{cv}\right)^{0,03-0,04}$, stellt dagegen die Beobachtungen befriedigend dar. Durch Kombination dieser Resultate mit den in Gasen erhaltenen findet Davis schließlich die allgemeine Formel

$$\frac{H}{K} = A \cdot B \cdot C \cdot \left\{\left(\frac{vdc}{K}\right) \cdot \left(\frac{K}{cv}\right)^{1/2}\right\}^n,$$

wo n von 0,38 bis 0,48 variiert und A, B, C Konstante sind. Für eine feinere Betrachtung hängt aber A doch noch von der Übertemperatur und den damit variierenden Stoffkonstanten der Flüssigkeit ab. C variiert wie $\left(\frac{K}{cv}\right)^{-m}$, wo $m = 0$ für Gase bis gegen 0,19 für Öle wächst, und hängt also nur von der Natur der Flüssigkeit ab. B schließlich hängt, abgesehen von der Flüssigkeitsnatur nur vom Drahtdurchmesser ab. Davis stellt hier die interessante Hypothese auf, daß wir es hier in diesem Faktor mit einem Gliede zu tun haben, das aus der Konvektionsströmung der freien Abkühlung entstanden ist, bei der die Variable $\frac{cgd^3a\Theta}{Kv}$ ja zur Darstellung verwandt wurde (s. Bericht I, S. 286), und es würde dann $\frac{ca}{Kv}$ die Veränderung mit der Flüssigkeit genügend erklären. Zu widersprechen scheinen dieser Anschauung nur die Versuche von Hughes, bei dem der Gang der B-Werte mit dem Durchmesser gerade umgekehrt verläuft. Eine Reihe dieser B-Werte finden sich in der angeführten Arbeit von Davis. Die Kurve zeigt die Reduktion der verschiedenen Flüssigkeitskurven durch die Formel zusammen mit einer mittleren Gaskurve $\left(\text{Luft } \frac{K}{cv} = 1{,}35\right)$ in eine einzige Linie.

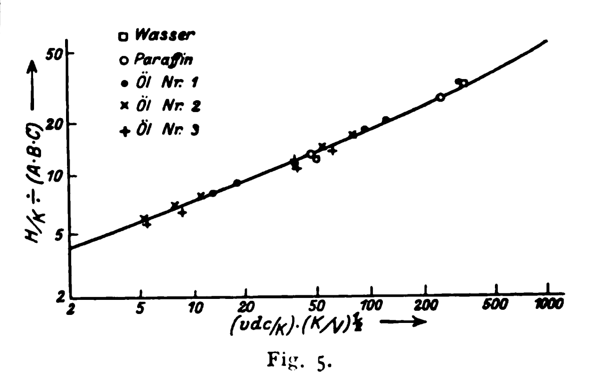


Fig. 5.

Wenn man diese experimentellen Ergebnisse mit denen der Theorie vergleichen will, so muß man in Erwägung ziehen, daß, da die Versuche in einem Kanal mit ruhender Flüssigkeit und

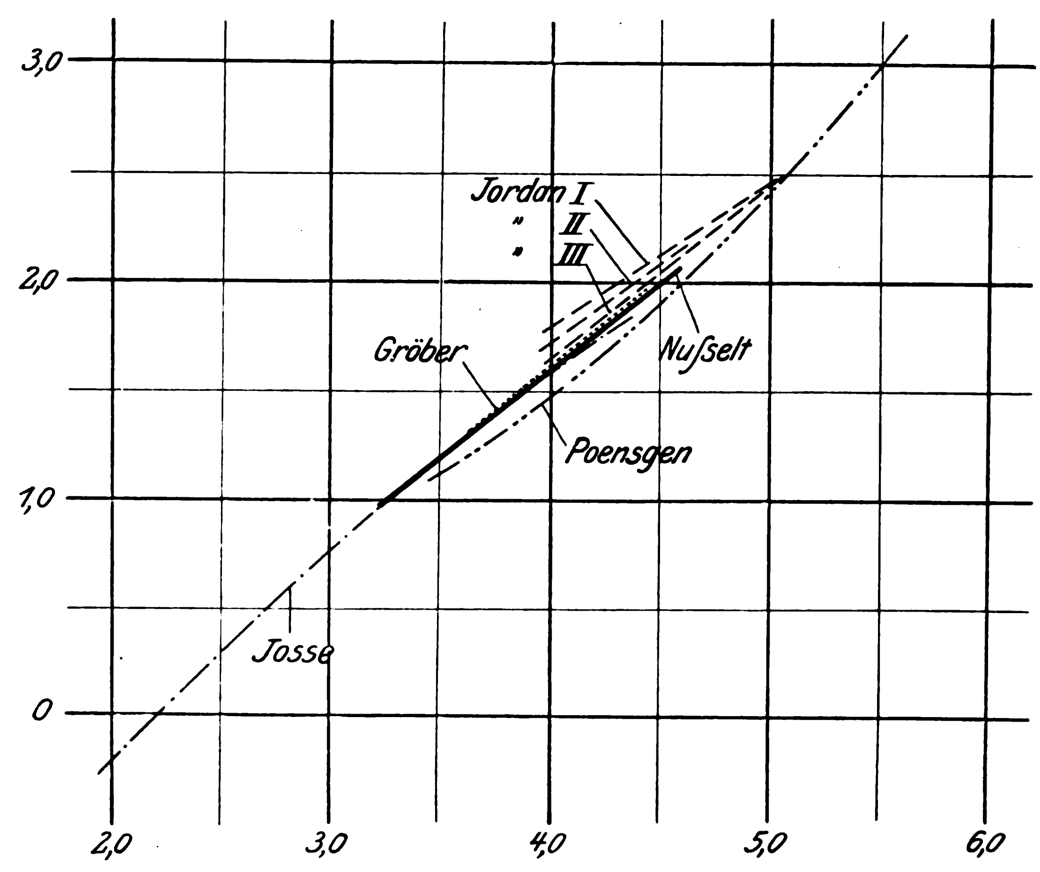


Fig. 6. Aus Gröber, Grundgesetze der Wärmeleitung. J. Springer, Berlin.

bewegtem Draht gemacht wurden, vielleicht durch den am Rückende entstehenden Wirbel sowie durch die Konvektionsströme der freien Abkühlung, die Voraussetzungen der Theorie nicht so ganz erfüllt und die Zusatzfaktoren A, B, C nötig sind. Wahrscheinlich gemacht wird dies auch noch durch die Photographien von Pramanik (46) und Roy (47) die bei stark viskosen Flüssigkeiten einen verhältnismäßig großen beeinflußten Flüssigkeitsbereich zeigen. Es sind aber in Theorie wie im Experiment dieselben Variabeln vorhanden und der Exponent des Potenzgesetzes, der im Experiment ist, nähert sich der Potenz 0,5 der Theorie, denn für das weniger viskose Wasser gilt der Wert 0,48, für Luft sogar 0,5 während für Öl 0,38 gilt. Ebenso scheint er für größere Körper, d. h. kleinere Krümmungen, zu wachsen.

Sehr viel schlechter steht es mit der Prüfung der Theorien, die die Wärmeabgabe im turbulenten Flüssigkeitsstrom darstellen. Zwar liegen hier die meisten Versuche bei durchströmten Rohren wegen des industriellen Interesses vor, aber sie lassen sich fast nur für jeden einzelnen Fall auswerten. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Versuche ohne Beachtung der von Latzko hervorgehobenen vier Untersuchungsfälle angestellt sind, und daß sich nachträglich die Resultate schlecht in diese einordnen lassen. Für die Beurteilung des Falles 1, hydrodynamisch und thermisch ausgebildeter Zustand, lassen sich nur einige Versuche von Nusselt mit vorgeschalteter, 2 m langer Anlaufstrecke anführen. Sie ergeben nach Latzko einen Schwankungsbereich der Fehler gegen die Theorie von — 0,5 Proz. bis + 4,14 Proz., erscheinen also als sehr gute Übereinstimmung. Weniger gut sind die Versuche von Nusselt (34) und Jordan (23) in Luft, die für den Fall 4 in Betracht kommen. Sie geben einen Fehler von 6—20 Proz. Eine noch schlechtere Bestätigung bilden die Versuche der übrigen Verfasser, die durch die obenerwähnte Außerachtlassung Fehler bis 40 Proz. erhalten. Sönneken (57) findet gar an Wasser beim Vergleich zwischen glatten und rauhen Metallrohren entgegen dem theoretischen Ergebnis eine Verkleinerung des Wärmeübergangs für rauhe Rohre, die analytische Fassung stimmt aber qualitativ mit der der Nusseltschen Theorie überein. Die Diskrepanz der Sönnekenschen Versuche mit der Theorie von Nusselt wie

mit der von Latzko vermeidet Jürges und Nusselt (38) und Jürges (25), denn es zeigt sich bei seinen Versuchen eine größere Wärmeabgabe bei rauhen Oberflächen wie bei glatten. Er wendet auf die Korrektion von Fehlern die allergrößte Mühe. Trotzdem erhält er einen Unterschied gegen die Latzkosche Theorie von 40 Proz. in bezug auf die Geschwindigkeit, ein Ergebnis, daß vielleicht durch die hydrodynamische Anordnung gegeben ist. Weniger stark ist der Fehler gegenüber den Nusseltschen Messungen.

Ein näheres Eingehen auf die Messungen der einzelnen Autoren scheint unter diesen Umständen nicht am Platze. Teilweise sind ihre Messungen in der Fig. 6, die aus dem Buche von Gröber entnommen ist, dargestellt. Sie könnte noch erweitert werden z. B. durch die Messungen von Stanton (58), Clement und Gerlach (13) und Pannell (40), siehe dazu auch Rice (50). Doch bieten sie prinzipiell nichts Neues. Klar erwiesen ist bisher hier nur die Kombination der Variablen zu 2, bzw. 3 Größen durch Nusselt (34), dessen Darstellungsweise immer angewandt werden kann.

Zusammenfassend ergibt sich wohl: Während für Gase die von Boussinesq-King herrührenden Ansätze für ideale Flüssigkeiten gelten, müssen sie für die tropfbaren Flüssigkeiten durch Hinzunahme der inneren Reibung erweitert werden [Davis (17)]. Zur Vervollständigung der Theorie fehlt nur noch die Abhängigkeit der Materialkonstanten von der Temperatur der Flüssigkeit. In beiden Fällen haben aber die Versuche eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie ergeben. Hinsichtlich der turbulenten Flüssigkeitsströmung erscheint am bemerkenswertesten nach den Ähnlichkeitsformeln von Nusselt die Theorie von Latzko, die auf der Prandtl-Kármánschen Grenzschichttheorie aufgebaut worden ist, wenngleich ihre Übertragung auf tropfbare Flüssigkeiten noch aussteht. Ihre Bestätigung ist bisher noch nicht in dem Maße durch Versuche erbracht, wie für laminare Strömung. Die Theorie von Nusselt erscheint dagegen auch hier in wenigstens leidlicher Übereinstimmung mit den Versuchen zu stehen.

Literaturverzeichnis.

1) Mc Adams and Frost, Ind. and Eng. chem. **14**, 1101, 1922.
2) K. Aichi, Phys. Math. Proc. of Japan **2**, 1920.
3) Ayrton and Kilgour. Phil. Trans. **183**, Part. 1, 371, 1892.
4) Boussinesq, C. R. **132**, 1382, 1901.
5) —, C. R. **133**, 257, 1901.
6) —, C. R. **138**, 1134, 1189, 1904.
7) Boussinesq, C. R. **140**, 15, 65, 1905.
8) —, Journ. de Math. **1**, 285, 1905.
9) —, Théorie de la chaleur **II**.
10) Blasias, Zeitschr. f. Math. u. Phys. **56**, 1, 1908.
11) Callendar, Proc. Phys. Soc. Lond. **33**, 137, 1901.
12) Carpenter, Heating and Ventilation of Buildings. Wiley a. Sons, 1903.
13) Clement and Gerlach, Univ. of Illinois Bull. **40**, 1909.
14) Compan, Ann. de Chem. et de Phys. **26**, 488, 1902.
15) Davis, Phil. Mag. **40**, 698, 1920.
16) —, Phil. Mag. **41**, 899, 1921.
17) —, Phil. Mag. **44**, 940, 1923.
18) —, Phil. Mag. **47**, 1057, 1924.
19) —, Phil. Mag. **49**, 285, 1925.
20) Gröber, Ges. Ing. **43**, 301, 1920.
21) —, Wärmeleitung u. Wärmeübergang, Berlin 1921.
22) Hughes, Phil. Mag. **31**, 118, 1916.
23) Jordan, Proc. Inst. of Mech. Eng. 1909, Part. 3—4.
24) Josse, Hütte I. (22. Aufl.), S. 385.
25) Jürges, Ges. Ing. 1924, Beiheft 19.
26) King, Phil. Trans. (A) **214**, 373, 1914.
27) v. Kármán, Zeitschr. f. ang. Math. u. Mech. **1**, 233, 1921.
28) Kennelly, Trans. A. I. E. E. **28**, 363, 1909.
29) Latzko, Zeitschr. f. ang. Math. u. Mech. **1**, 268, 1921.
30) Langmuir, Phys. Rev. **34**, 401, 1912.
31) —, Proc. (A) I. E. E. 1011, 1912.
32) Leprince-Riguet, C. R. **152**, 436, 1911.
33) Morris, Electrician 1912. S. 1056.
34) Nusselt, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **53**,2, 1750, 1909.
35) —, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **54**, 1154, 1910.
36) —, Ges. Ing. 1915, Nr. 42, 43.
37) —, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **60**, 541, 1916.
38) Nusselt u. Jürges, Ges. Ing. **45**, 641, 1922.
39) Ott, Forschungsheft d. Ver. d. Ing. Nr. 35/36.
40) Pannell. Techn. Rep. of Adv. Com. f. Aeronautic. 1916—17, S. 22.
41) Poensgen, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **60**, 27, 1916.
42) Petavel, Phil. Trans. 191, 1898.
43) Pohlhausen, Zeitschr. f. ang. Math. u. Mech. **1**, 115, 1921.
44) Prandtl, Physik. Zeitschr. **11**, 1072, 1910.
45) —, Verh. d. 3. intern. Math. Kongr. zu Heidelberg. Leipzig 1904, S. 484.
46) Pramanik, Proc. Indian Ass. f. Cult of Sc. 7.
47) Roy, Proc. Indian Ass. f. Cult of Sc. 7.
48) Rayleigh, Nature **95**, 66, 1915.
49) Reynolds, Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc. 1874.
50) Rice, Phys. Rev. **21**, 474, 1923; Ind. and Eng. Chemistry **16**, 460, 1924.
51) Royds, Heat Transmission Vol. 1—3, London 1921.
52) Schack, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **67**, 807, 1923.
53) —, Forschungsber. (d. Ver. d. Ing.), Heft 89.
54) —, Zeitschr. f. ang. Math. u. Mech. **4**, 249, 1924.
55) Seeliger, Physik. Zeitschr. **26**, 282, 1925.
56) Ser, Traité de Physique industrielle I, p. 142, 1888.
57) Soenneken, Diss. T. H., München 1910.
58) Stanton, Trans. Roy. Soc. Lond. **190** (A), 67, 1897.
59) Taylor, Rep. Adv. Comm. Aeronautics. **19**, 423, 1916—17.
60) Thomas, Phil. Mag. **39**, 505, 1920.
61) Worthington u. Malone, Frankl. Inst. I. **185**, 115, 1917.

Anmerkung bei der Korrektur: Herr Nusselt hat Herrn Seeliger — leider erst nach Abschluß der zweiten Korrektur — auf eine von ihm in der Festschrift d. Techn. Hochsch. Karlsruhe 1925 veröffentlichte Arbeit über „Wärmeübertragung von Wasser ins Rohr" aufmerksam gemacht, die hier wenigstens noch erwähnt sei.

(Eingegangen 15. März 1926.)



BESPRECHUNGEN.

W. Böttger, Qualitative Analyse und ihre wissenschaftliche Begründung. Gr. 8⁰. XVI und 644 S., mit 32 Figuren, 1 Spektraltafel u. besonderen Tabellen zum Gebrauch im Laboratorium. 4.—7., umgearbeitete und erweiterte Auflage. Leipzig, Verlag von Wilh. Engelmann. 1925. M. 19.—, gebunden M. 22.—.

Die Tatsache, daß die Neuauflage von Böttgers qualitativer Analyse gleich als 4.—7. Aufl. erscheint, zeigt, wie groß das Interesse und der Bedarf an diesem wertvollen Werk ist. Es liegt hier ein Lehrbuch vor, das dem erstrebenswerten Ziel des Chemieunterrichts an der Hochschule dient, neben der praktischen Übung in der analytischen Methodik insbesondere auch zu selbständigem wissenschaftlichen Denken anzuregen. Die neue Auflage ist von diesem Gesichtspunkt aus noch wertvoller, denn der Verfasser hat jetzt auch die Wernersche Koordinationslehre und ihre tiefere Begründung durch die Atomforschung, insbesondere in den Kosselschen Anschauungen, aufgenommen. Gerade die genaue Kenntnis der Chemie der Verbindungen höherer Ordnung ist heute für die Beherrschung der chemischen Tatsachen mindestens von ebenso großer Bedeutung, wie das Vertrautwerden mit der Ionentheorie, die der Verfasser — unter besonderer Berücksichtigung der Wernerschen Vorstellungen — in dem ihr gebührenden Umfang zurechtkommen läßt, ohne die so häufige Überspannung in der Anwendung der Ionenformeln mitzumachen.

Zumal für den Physiker dürften die Anwendungsmöglichkeiten der neueren Atomphysik auf rein chemische Fragen, wie sie in den einschlägigen Abschnitten des Buches Berücksichtigung finden, von besonderem Interesse sein. Dabei konnten hier die so zahlreichen Meinungsverschiedenheiten über diese Probleme ruhig beiseite gelassen werden, da sie sich häufig viel mehr auf quantitative Folgerungen theoretisch-physikalischer Art beziehen. Gerade durch die Anwendung auf bestimmte chemische Fragen können diese Probleme zur weiteren Ausgestaltung gebracht werden und sich andererseits auch fruchtbar erweisen. — Zweckmäßiger wäre es vielleicht vom didaktischen Standpunkt aus, wenn an Stelle der vom Verfasser gemachten Unterscheidung zwischen Doppelsalzen und Komplexsalzen nur von verschiedenen Graden der Komplexbeständigkeit gesprochen würde, da hierdurch die Zusammenfassung aller Verbindungen höherer Ordnung unter einem einzigen Gesichtspunkt besser zum Ausdruck kommt.

Im speziellen Teil des Buches wird man besonders die Aufnahme zahlreicher Spezialreaktionen begrüßen, bei deren kritischer Auswahl die große Erfahrung des Verfassers sich deutlich verrät. Gleichwohl wird der Chemiker hierbei, gerade in Anbetracht der oft eingehenden Berücksichtigung auch fernerliegender Tatsachen, manches andere auch vermissen. Sehr zu begrüßen ist die häufige Erwähnung der mikrochemischen Reaktionen. Die klare Anordnung des umfangreichen Stoffes bietet leicht die Möglichkeit, sich über einzelne Reaktionen rasch zu orientieren.

Durch seine ganze Anlage setzt sich das Werk in deutlichen Gegensatz zu den zahlreichen kurzen Anleitungen der analytischen Chemie, die letzten Endes lediglich eine Überspannung in der historisch zwar gegebenen, sachlich aber nicht begründeten alleinigen Anwendung der analytischen Chemie im Unterricht mit sich bringen, ohne dazu dem Studierenden zu tieferem Verständnis der chemischen Tatsachen und zu wirklicher Fertigkeit im Analysieren zu verhelfen.

Das Werk kann jedem, der sich überhaupt mit chemischen Fragen theoretisch und praktisch zu beschäftigen hat, aufs wärmste empfohlen werden.

Hieber.

Ostwald-Luther, Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. Vierte, neubearbeitete Auflage, herausgegeben von C. Drucker. Gr. 8⁰. XX und 814 S. Mit 564 Figuren und 3 Tafeln. Leipzig 1925. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Geb. M. 35.—, br. M. 32.—.

Der große Aufschwung, den das Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie im Laufe der letzten 15 Jahre genommen hat, ließ eine völlige Neubearbeitung des klassischen Handbuches von Ostwald-Luther schon lange als Notwendigkeit erscheinen. Die letzte Auflage datiert aus dem Jahre 1909. Um der fortdauernden Nachfrage einigermaßen zu genügen, wurden davon mehrfach unveränderte Neudrucke hergestellt. Die nunmehr vorliegende 4. Auflage stellt dagegen die längst erwartete Neubearbeitung dar. Den neuen Gebieten wurde in ihr durch entsprechende neue Abschnitte Rechnung getragen. Dem Herausgeber C. Drucker gelang es, dafür eine Reihe ausgezeichneter Mitarbeiter zu gewinnen. So verfaßten das Kapitel „Radioaktivität" W. Bothe und F. Paneth; das Kapitel über die Röntgenanalyse fester Körper schrieb R. Groß; die Abschnitte über die Verwendung von Elektronenröhren für physikochemische Messungen und über die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante verfaßte W. Gerlach; F. Weigert besorgte die völlige Neubearbeitung des Kapitels „Optik"; das Kapitel „Chemische Dynamik" stammt von H. v. Halban; den einleitenden Abschnitt „Rechnen" unterzog R. Luther einer gründlichen Revision; der Herausgeber C. Drucker übernahm die Modernisierung der übrigen Abschnitte: Längenmessung, Wägung, Temperaturmessung, Thermostaten, Technisches, Druckmessung, Volumen, Dichte, Wärmeausdehnung, Kompressibilität, Siedepunkt, Dampfdruck, Schmelzpunkt, kritische Größen, innere Reibung, Oberflächenspannung, Diffusion, Löslichkeit, Molekulargewichtsbestimmungen, Kalorimetrie, Messung elektromotorischer Kräfte, der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten, der Elektrizitätsmenge und der Überführungszahl.

Die kurze Inhaltsangabe läßt erkennen, ein welch wertvolles Nachschlagewerk der neue Ostwald-Luther auch für den Physiker darstellt. Besonders erwünscht dürfte das Kapitel „Optik" sein, das viele ausgezeichnete Ratschläge und zahlreiche Literaturverweise, z. B. für die Erzeugung von Licht verschiedenster Wellenlängen, über praktische Lichtfilter (Flüssigkeits-, Kollodium-, Gelatine-) über Plattensensibilisierung, über Refraktions- und Absorptionsmessungen, über subjektive und objektive Photometrie, über Spektroskopie, Mikroskopie und Ultramikroskopie, über optische Pyrometrie und die Messung der Lichtenergie enthält. Der Abschnitt „Elektronenröhren" zeigt eine Reihe erprobter Schaltungen für die verschiedenartigsten Meßzwecke; auch das Kapitel über den Bau von Thermostaten und Thermoregulatoren für hohe, gewöhnliche und tiefe Temperaturen, wobei auch eine Anleitung zum Bau elektrischer Öfen verschiedener Konstruktion gegeben wird, dürfte

im physikalischen Laboratorium nicht selten gute Dienste leisten.

Der Text ist durchwegs sehr klar geschrieben; eine große Anzahl guter Figuren erhöht seine Verständlichkeit. Die Literatur ist mit großer Vollständigkeit bis Mitte des Jahres 1925 berücksichtigt.

Ein gewisser Unterschied läßt sich an manchen Stellen zwischen den alten und den neuen Kapiteln bemerken insofern, als in den letzteren nicht selten der Text knapper gehalten und in reichlicherem Maße auf die einschlägige Literatur verwiesen ist, während unter den alten Abschnitten sich manche von ganz außerordentlicher Breite und Ausführlichkeit finden, denen man ohne weiteres ihre ursprüngliche Verwendung als „Praktikumsanleitungen" ansieht. Eine neue Auflage, die ja sicher ziemlich bald zu erwarten sein wird, könnte da etwas Ausgleich schaffen. Wünschenswert erscheint auch eine Berücksichtigung sachlich wertvoller Fußnoten im Sachregister. Das gilt z. B. für die außerordentlich vollständige Zusammenstellung der Literatur über die Reindarstellung einer großen Anzahl organischer Lösungsmittel auf S. 597, die sicher niemand im Kapitel „Chemische Kinetik" suchen wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die ungeheure Menge wertvollster praktischer Erfahrungen, die hier zusammengetragen ist, den neuen Ostwald-Luther auch für den experimentierenden Physiker als ein fast unentb-hrliches Hilfs- und Nachschlagewerk erscheinen läßt.

J. Wüst.

A. Fodor, Die Grundlagen der Dispersoidchemie. Gr. 8°. 280 S. m. 34 Abb. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff. 1925. Geh. M. 12.—, geb. M. 14.—.

Unter „Dispersoidchemie" versteht der Verfasser eine nach zwei Seiten erweiterte Kolloidchemie, d. h. eine Wissenschaft, die außer den eigentlichen Kolloiden einerseits grobe Suspensionen und Emulsionen, andererseits die molekularen Lösungen behandelt. Im wesentlichen ist das vorliegende Werk jedoch eine kurze Darstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften kolloider Systeme (Teilchengröße etwa 1—100 $\mu\mu$), und die Fälle gröberer und feinerer Verteilung werden nur gelegentlich gestreift. Speziell wird auf biochemisch wichtige Systeme (Eiweiß, Fermente) eingegangen.

Wegen seiner nicht ganz leichten Darstellung ist das Werk als erste Einführung in dieses Gebiet wenig geeignet. Es dürfte in erster Linie für den Kolloidchemiker nnd Biochemiker Interesse haben.

H. Wolff.

Astronomischer Kalender für 1926. Herausgegeben von der Universitätssternwarte zu Wien. 45. Jahrg. 8°. 123 S. Wien und Leipzig, C. Gerolds Sohn. 1925. Geb. M. 4.—.

Außer den für den Liebhaberastronomen wichtigen Daten enthält der Kalender unter anderem einen zusammenfassenden Aufsatz über die Polschwankungen von A. Prey (Prag).

A. Kopff.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Leipzig Dr. Harry Schmidt für theoretische und technische Mechanik.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Leipzig Professor Dr. Ludwig Neder zum a. o. Professor der Mathematik an der Universität Tübingen, der Privatdozent für angewandte Mechanik an der Universität Göttingen Dr. Arpad Nadori zum a. o. Professor ebenda, der Privatdozent an der Technischen Hochschule München Dr. Ing. Adolf Schlötzer zum ord. Professor der praktischen Geometrie und Geodäsie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, der Vorstand an der meteorologischen Abteilung der Deutschen Seewarte in Hamburg Regierungsrat Dr. Walter Georgii zum a. o. Professor für aeronautische Meteorologie an der Technischen Hochschule Darmstadt, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Robert Furch zum a. o. Professor für Mathematik an der Universität Rostock.

Ehrung: Der ord. Professor der Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Zürich Dr. Peter Debye wurde von der Dänischen Akademie der Wissenschaften in Kopenhagen zu ihrem Mitglied ernannt.

Gestorben: Der ord. Professor der allgemeinen und industriellen Physik an der Universität Cordoba (Argentinien) Dr. Oscar Doering (aus Göttingen), der wissenschaftliche Mitarbeiter und Leiter der medizinischen optischen Abteilung der Firma Carl Zeiss in Jena Professor Dr. Otto Henker.

Angebote.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye,** Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 11. Ausgegeben am 1. Juni 1926. No. 711. Printed in Germany. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Besprechungen:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 11. | 1. Juni 1926. Redaktionsschluß für No. 13 am 10. Juni 1926. | 27. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den sogenannten Schwarz- und Weißgehalt von Pigmenten in der Ostwaldschen Farbensystematik.

Von Clemens Schaefer.

1. Es ist wohl allgemein bekannt, daß Ostwald[1]) ein Pigment durch 3 Angaben zu charakterisieren versucht, den „Schwarzgehalt" S, den „Weißgehalt" W, und den „Farbton". Nach ihm setzen sich Schwarzgehalt S, Weißgehalt W und „Farbgehalt" (Gehalt an „reiner" Farbe) F zu der Gleichung zusammen:

$$S + W + F = 1,$$

die er zur Charakterisierung ihrer Bedeutung für die Farbentheorie mit dem — Ohmschen Gesetze vergleicht.

Ostwald hat auch Methoden angegeben, mittels deren der Schwarz- und Weißgehalt bestimmt werden soll. K. W. F. Kohlrausch[2]) hat in mehreren Aufsätzen in dieser Zeitschrift schlagend bewiesen, daß einmal durch diese Art von Charakterisierung eines Pigments lediglich Unklarheit in ein Gebiet hineingetragen wird, das nach den Arbeiten von Helmholtz und seiner Vorgänger wohl geordnet war, und hat insbesondere auch gezeigt, daß die Ostwaldsche sog. Messung des Schwarz- und Weißgehaltes schon aus dem Grunde zu verwerfen ist, weil sie sich nur auf 2 Punkte der Remissionsfunktion (Maximum und Minimum) stützt, statt auf die ganze Remissionskurve; weiteres zu dieser Frage siehe weiter unten.

1) Vgl. z. B. Ostwald, Physik. Zeitschr. **17**, 322, 1916.
2) K. W. F. Kohlrausch, Physik. Zeitschr. **21**, 396, 423, 473, 1920.

Trotzdem hat die scheinbare Einfachheit dieser Farbsystematik offenbar in weiten Kreisen großen Eindruck gemacht: Die Ostwaldsche Lehre dringt bereits — unter Verdrängung der klassischen Theorien — in die elementaren Lehrbücher der Physik ein, wo sie naturgemäß ohne Kritik referiert — und aufgenommen wird.

Unter diesen Umständen scheint es doch notwendig zu sein, obwohl alles Wesentliche in eindrucksvoller Weise schon bei Kohlrausch zu lesen ist, noch einmal auf die Frage des Schwarz- und Weißgehaltes zurückzukommen.

2. Ostwald selbst mißt seiner Lehre vom Schwarz- und Weißgehalt offenbar größte Bedeutung zu. Nach ihm ist die Zumischung eines Schwarzsektors am Farbenkreisel zu einem farbigen Pigment durchaus etwas anderes, als — wie man bisher immer angenommen hat — lediglich Herabsetzung der Helligkeit. Nach seiner Behauptung beruht z. B. auf dem Schwarzgehalt die Braunfärbung gelber und roter Pigmente, das Auftreten von olivgrünen Tönen usw., die man im Spektroskop niemals sieht, auch wenn die Spektralfarbe beliebig verdunkelt wird. Gerade daraus soll man nach Ostwald ersehen, daß Zumischung eines Schwarzsektors durchaus etwas anderes ist, als Verdunkelung des Pigments.

Unter diesen Umständen ist es vielleicht nützlich, über ein paar einfache Versuche zu berichten, die ich angestellt habe, um den Einfluß der Hinzufügung eines Schwarz- oder Weißsektors zu einem Pigment am Farbenkreisel messend festzustellen. Es ist mir nicht bekannt, ob derartige sehr naheliegende Messungen schon einmal ausgeführt sind; ich habe auch keine Zeit darauf verwendet, die Literatur daraufhin

durchzusehen; angestellt habe ich sie ursprünglich, um mir selbst, als ich anfing, mich mit der Farbentheorie zu beschäftigen, Klarheit über diesen Punkt zu verschaffen. Man scheint es bisher — d. h. bis zur Farbentheorie Ostwalds — stets als sicher und geradezu als selbstverständlich angenommen zu haben, daß ein Schwarzsektor nichts anderes bewirken könne, als Verminderung der Helligkeit. In der Literatur finde ich neben vielen Stellen, die diese letztere Auffassung einfach als sicher angeben, nur eine Stelle bei Maxwell, die bemerkenswerterweise vorsichtiger gefaßt ist: „Black, which has hardly any effect whatever except in decreasing the amount of the colour." Aus dieser vorsichtigen Fassung darf man wohl schließen, daß eine experimentelle Prüfung auch von ihm nicht versucht wurde[1]).

Meine Versuche waren in folgender Weise angestellt: Auf dem Farbenkreisel wurde zu einem gelben (oder grünen) Pigment ein Schwarzsektor hinzugefügt: Der Winkel desselben möge den αten Teil des Kreisumfanges betragen. Nach der bisherigen Auffassung würde dadurch lediglich das Remissionsvermögen R des Pigments herabgesetzt auf

$$(1 - \alpha) R,$$

und das könnte durch Erhöhung der Beleuchtung für das Auge wieder ununterscheidbar von R gemacht werden; es wäre dasselbe Pigment, nur dunkler als ohne Schwarzsektor. Nach der Ostwaldschen Auffassung dagegen würde die ganze Farbqualität des Pigments durch Hinzufügen des Schwarzsektors so grundlegend geändert, — Braun und Olivgrün! — daß auf keine Weise durch Erhöhung der Beleuchtung Ununterscheidbarkeit mit dem ursprünglichen Pigment herbeigeführt werden könnte.

Bei meinen Versuchen betrug die Größe des Schwarzsektors der Reihe nach $^1/_4$, $^1/_2$ und $^3/_4$ des ganzen Kreises. Darüber wurde in bekannter Weise ein kleinerer Kreis vom gleichen Pigment ohne Schwarzsektor befestigt. Wurde also der Farbenkreisel in Rotation versetzt, so hatte man nebeneinander einen inneren Vollkreis mit gelbem (oder grünem) Pigment, umgeben von einem Kreisring, auf dem die gleiche Pigmentfarbe mit den angegebenen Schwarzsektoren gemischt war. Es wurde nun der rotierende Farbenkreisel stark beleuchtet und dann durch eine Linse der äußere Kreisring mit Schwarzsektor auf der einen, der innere Vollkreis mit Vollpigment auf der anderen Spalte

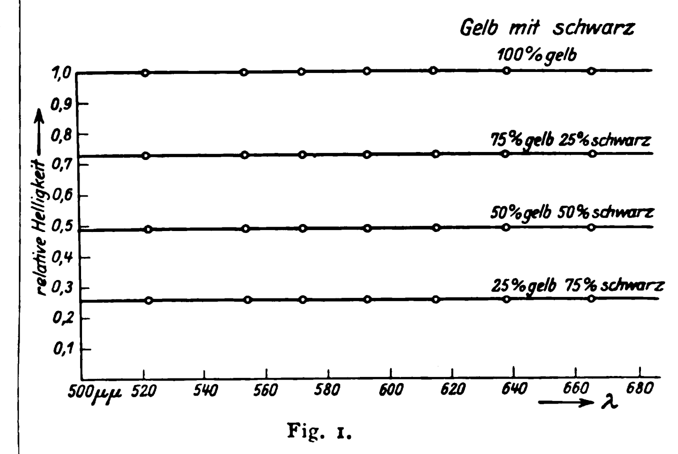


Fig. 1.

eines Spektralphotometers nach König-Martens abgebildet. Wurden nun für irgendeine Wellenlänge die beiden Felder, die man im Fernrohr des Spektralphotometers sah, durch Drehen des Nicols auf gleiche Helligkeit gebracht, so mußte dieselbe Einstellung für alle Wellenlängen gültig sein, wenn die alte Auffassung von der Wirkung des Schwarzsektors

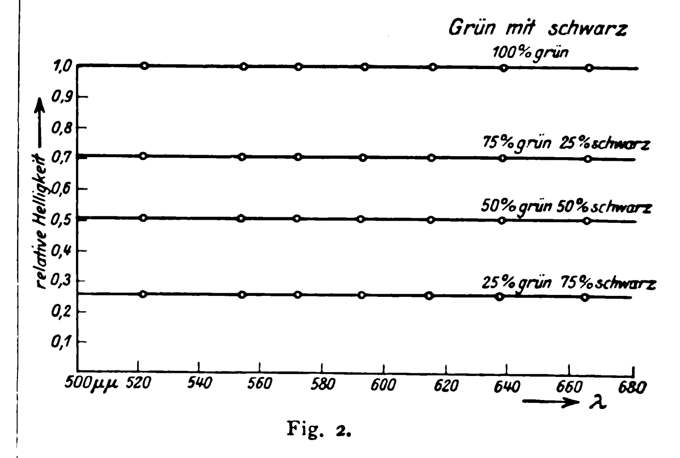


Fig. 2.

die richtige war. Nahm man das Prisma dann fort, so mußten beide Felder auch im unzerlegten Lichte jetzt ununterscheidbar sein.

Der Versuch ergab, daß dies in der Tat der Fall war, wie die beiden Fig. 1 und 2 belegen mögen, die wohl ohne weitere Erläuterung verständlich sind: Als Ordinaten sind die relativen Helligkeiten, als Abszissen die Wellenlängen aufgetragen.

1) Anmerkung bei der Korrektur: Aus einer brieflichen Mitteilung von Herrn Kohlrausch habe ich inzwischen ersehen, daß bereits Exner (Wiener Berichte, Abt. II A, **127**, 1829, 1910) ähnliche Versuche mit demselben Ziele und demselben Ergebnis angestellt hat. Diese waren mir leider nicht bekannt. In Abt. III seiner Abhandlung finden sich auch ganz ähnliche Gedankengänge, wie ich sie am Schlusse meiner zweiten Mitteilung über heterochromatische Photometrie (Physik. Zeitschr. **26**, 968ff., 1925) unter Nr. 4 und 5 ausgesprochen habe. So sehr ich bedaure, Exners gedankenreiche Arbeit nicht gekannt zu haben, so sehr darf ich mich über diese Übereinstimmung der Ergebnisse freuen.

Insbesondere ersieht man noch quantitativ, daß die Einschaltung eines Schwarzsektors von $^1/_4$, $^1/_2$ oder $^3/_4$ der Kreisfläche in der Tat die Helligkeit des Pigments fast genau auf $^3/_4$, $^1/_2$ oder $^1/_4$ der ursprünglichen herabsetzt; die kleinen Abweichungen sind natürlich dadurch veranlaßt, daß das „schwarze" Pigment de facto nicht ideal schwarz ist, sondern noch etwas reflektiert. Die Versuche können auch in folgender Weise angestellt werden, in der sie sich als Vorlesungsversuche eignen: Auf dem Farbkreisel ist der Schwarzsektor — umgekehrt wie vorhin — innen angeordnet; außen befindet sich also ein Kreisring von Vollpigment. Man beleuchtet den ganzen Farbkreisel mit einer Bogenlampe, wobei nun bei Rotation der innere Kreis dunkler erscheint. Mittels einer zweiten identischen Bogenlampe beleuchtet man durch ein Diaphragma von geeigneter Größe vermittels eines Objektivs lediglich diesen inneren dunkleren Kreis; diese Zusatzbeleuchtung kann entweder durch Nicols oder durch eine Irisblende variabel gemacht werden. Man findet dann stets eine bestimmte Helligkeit dieser Zusatzbeleuchtung, bei der der innere Kreis mit Schwarzsektor und der äußere Kreisring mit Vollpigment ununterscheidbar sind[1]).

Wir kommen also zu folgendem Ergebnis: Es kann gar kein Zweifel darüber bestehen, daß Zumischung eines Schwarzsektors lediglich Verdunkelung bewirkt, die demgemäß durch stärkere Beleuchtung kompensiert werden kann, ganz im Einklang mit der bisherigen, ganz im Gegensatz zu der Ostwaldschen Auffassung.

Es mag erwähnt werden, daß die Versuche nur mit gutem, mattem Schwarzpigment gelingen, das nicht merklich reflektiert: Andernfalls sind zwar kleine, aber deutlich bemerkbare Variationen der Einstellung vorhanden, wenn man durch das Spektrum hindurchgeht. Es wird daher gut sein, bei Versuchen über Schwarzzumischung beim Farbenkreisel sich bei der Beurteilung des Schwarz nicht auf den oberflächlichen Eindruck zu verlassen, sondern stets eine Messung nach Art der oben beschriebenen auszuführen. Erst dann kann man absolut sicher sein, daß die Resultate einwandfrei sind.

3. Kohlrausch bemängelt mit Recht, daß in der Ostwaldschen Lehre Schwarz- und Weißgehalt als etwas Gleichwertiges betrachtet werden, voraussichtlich hervorgerufen durch die mechanische Gleichartigkeit der Hinzufügung von Schwarz- und Weißsektoren beim Farbenkreisel oder von weißen und schwarzen Pigmenten zu farbigen. Die Zumischung eines Weißsektors hat natürlich eine ganz andere Wirkung, als die eines Schwarzsektors. Denn der letztere reduziert das Remissionsvermögen R auf $(1-\alpha)R$, und damit ist seine Wirkung erschöpft; der Weißsektor hingegen fügt zu diesem reduzierten Werte $(1-\alpha)R$ seine eigene Remission hinzu, sodaß man für die mittlere Remission des Pigments mit Weißsektor auf dem Farbenkreisel erhält:

$$(1-\alpha)R+\alpha,$$

d. h. die Zumischung eines Weißsektors ändert die mittlere Remissionskurve total ab, und Änderungen der Helligkeit können das niemals kompensieren. Auch davon kann man sich in derselben Weise überzeugen wie oben, nämlich durch spektralphotometrische Ausmessung. Die beiden Fig. 3 und 4 zeigen dies deutlich und bringen schlagend die Verschiedenheit der Zumischung von Schwarz und Weiß zum Ausdruck[1]).

4. Da Ostwald den angeblichen Schwarzgehalt in Verbindung mit der „Braunfärbung" geeigneter roter und gelber Pigmente bringt, so berichte ich noch über ein paar Versuche, zu denen mich Herr Kohlrausch brieflich angeregt hat, dem ich auch an dieser Stelle für seinen freundlichen Rat bestens danke. Aus dem Ostwaldschen Atlasse wurden von einer unbeteiligten Person braune Pigmente herausgesucht; diese hatte lediglich den Auftrag, die ihr am besten braun erscheinenden Täfelchen herauszusuchen und wußte nichts vom Zwecke der Messung. Es waren unter anderen die Plättchen 21 von oi, 17 von ni, 13 von ng, 21 von lh, 25 von og, 13 von pi. Außerdem standen mir braune Farbtäfelchen aus Katalogen der Höchster Farbwerke zur Verfügung, von denen zwei ausgewählt wurden. Sehr gut eignet sich auch zu diesem Versuch ein Schokoladetäfelchen.

Ein solches Plättchen wurde durch eine Lichtquelle stark beleuchtet, dann durch eine Linse ein Bild desselben auf dem einen Spalt eines Glanschen Spektralphotometers entworfen, von dem das Prisma entfernt war. Der andere Spalt wurde mit Hilfe eines Monochromators (von C. Leiß in Steglitz) mit spektral zerlegtem Licht (derselben Lichtquelle) beleuchtet; diesem spektralen Licht konnte durch eine Hilfs-

1) Anmerkung bei der Korrektur: In ähnlicher Weise sind Exners Versuche (siehe die Anmerkung bei der Korrektur S. 348) angestellt. Kohlrausch bemerkt mir brieflich mit Recht, daß diese Anordnung. bei der beidäugig relativ große Felder betrachtet werden, beweisender ist, als die zuerst beschriebene. bei der ein Spektralapparat benutzt wird.

1) Auch diese Versuche kann man natürlich in derselben Weise als Demonstrationsversuche anstellen, wie es vorhin bei denjenigen mit Schwarzsektor beschrieben wurde.



vorrichtung mit zwei Nicols (im folgenden als Hilfsnicols bezeichnet) Weiß in variabler Stärke zugemischt, die Farbe also geeignet „entsättigt"

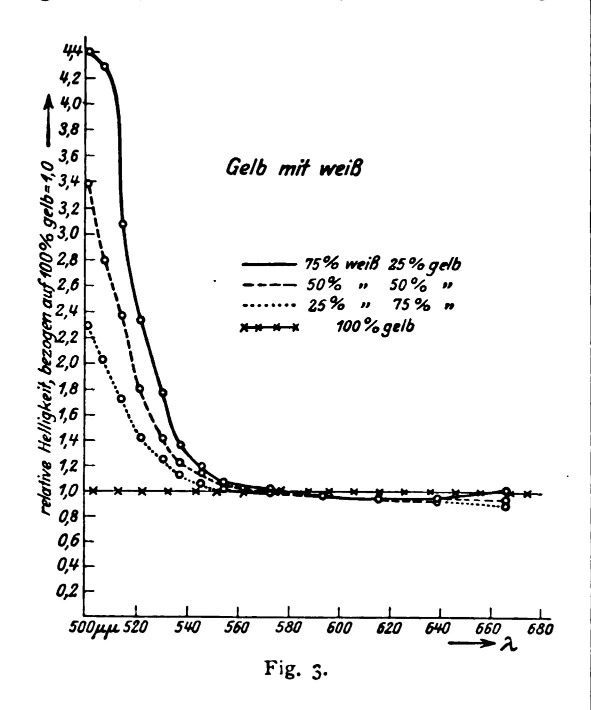


Fig. 3.

werden. Durch Drehen des Photometernicols am Glan-Photometer konnte gleiche Helligkeit, durch Drehen der Monochromatorschraube gleicher Farbton, durch Drehen des Hilfsnicols

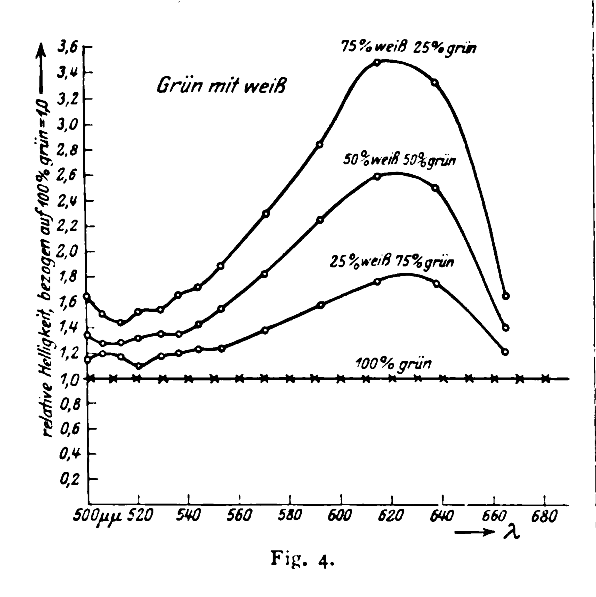


Fig. 4.

gleiche Sättigung eingestellt werden. Es war in der Tat möglich, auf diese Weise zu den sämtlichen braun erscheinenden Plättchen, die den einen Spalt beleuchteten, eine Beleuchtung des zweiten Spaltes mit geeignet entsättigtem Spektrallicht herzustellen, sodaß die beiden aneinanderstoßenden Felder für das Auge ununterscheidbar waren.

Der Versuch beweist, „daß man im Spektralapparat alles zur Verfügung hat, was man zur Herstellung jener Lichtmischung braucht, die auf großen Flächen gesehen, Braun-Empfindung auslöst"[1]). Mit dem „Schwarzgehalt" hat das Braun aber nichts zu tun.

Es ist mir unbekannt, ob derartige Messungen schon früher ausgeführt sind, aber das ist auch unwesentlich. Es schien mir in jedem Falle nützlich, sie mitzuteilen, mit Rücksicht auf die Verwirrung, die die Ostwaldsche Lehre vom Schwarzgehalt in weiten Kreisen bereits angerichtet hat und weiter anzurichten droht. Als bemerkenswert zu den Messungen ist vielleicht noch anzuführen, daß bei den untersuchten Ostwaldschen Pigmenten stets ein starker Weißzusatz erforderlich war, bei den Pigmenten der Höchster Farbwerke hingegen ein sehr viel kleinerer. Letztere machten in der Tat einen viel gesättigteren Eindruck, als die Ostwaldschen.

Noch einen weiteren Versuch habe ich auf Kohlrauschs Vorschlag ausgeführt. Die beiden Spalte des Spektralphotometers (ohne Prisma) wurden mit Hilfe des Monochromators mit gelbem oder rötlichem Licht beleuchtet, dann durch Drehen des Nicols das eine Feld stark abgedunkelt und ev. Weiß hinzugefügt. Dann fing — auch bei zentraler Beobachtung, bei der sonst im Spektralapparat kein Brauneindruck auftritt — diese Spalthälfte an, bräunlich zu werden. Der Versuch gelang z. B. ganz gut mit D-Licht, noch besser mit etwas rötlicheren Farbtönen. Er bringt zum Ausdruck, daß auch bei zentralem Sehen durch geeigneten Kontrast braun „erzeugt" werden kann. Auch hier ist natürlich von einem Ostwaldschen Schwarzgehalt nicht die Rede.

Hier mag noch auf einen Punkt hingewiesen werden, der mit dem Obigen in engem Zusammenhange steht. Es wird häufig von Anhängern der Ostwaldschen Farbensystematik behauptet, daß sie die „braunen" und „olivgrünen" Pigmente umfasse (d. h. durch Schwarz- und Weißgehalt und Farbton zu charakterisieren imstande sei), während dies z. B. die Helmholtzsche Darstellung, die die Pigmente im Farbendreieck festlegt, nicht könne. Trotz der Bestimmtheit, mit der diese Behauptung auftritt — sie ist mir bei Gelegenheit von Vorträgen über die Ostwaldsche Systematik mehrfach entgegengehalten worden —, ist sie unrichtig. Denn „Braun" und „Olivgrün" sind — wie Ostwald auch selbst hervorhebt —

1) Briefliche Formulierung von Kohlrausch.



Erscheinungen, die bei „unbezogenen" Pigmenten nie auftreten, d. h. das betreffende Plättchen macht erst durch Kontrast (im allgemeinen mit seiner Umgebung) den Eindruck „braun" bzw. „olivgrün". Dieser Eindruck verschwindet aber sofort, wenn man dasselbe Plättchen in lichtloser Umgebung (etwa im Spalt eines Spektralapparates) foveal sieht, d. h. wenn das Pigment in der üblichen Ausdrucksweise „unbezogen" ist. Nun hat bereits Kohlrausch treffend hervorgehoben, daß auch die Ostwaldsche Farbensystematik es nur mit unbezogenen Pigmenten zu tun hat; sonst wäre es ja überhaupt nicht denkbar, ein Pigment nur durch drei Bestimmungsstücke zu charakterisieren. Die Sache liegt also so: Pigmente (z. B. gelbe), die unter geeigneten Umständen braun und olivgrün erscheinen können, (nämlich bei geeigneter „Bezogenheit") haben freilich ihren Platz bei Ostwald, aber nur als unbezogene, nicht als braune oder olivgrüne Pigmente. Das aber ist natürlich im Prinzip genau so bei der Helmholtzschen Charakterisierung des Pigments durch seine Festlegung im Farbendreieck. Ostwald hat das oben erwähnte Mißverständnis allerdings sehr stark durch seine Darstellung verschuldet, die den Eindruck erweckt, als ob seine Theorie bezogene Pigmente erfassen könnte. Eine Überlegenheit der Ostwaldschen Systematik über die Helmholtzsche ist auch in diesem Punkte keineswegs vorhanden.

5. Es ist eine bekannte Tatsache, daß unendlich viele verschiedene Farbenmischungen für das Auge ununterscheidbar sind, da die Farbenmannigfaltigkeit von dreifacher, die der Farbenmischungen von unendlich hoher Mächtigkeit ist. Demgemäß existieren unter anderen unendlich viele Pigmente mit verschiedenen Remissionskurven, die für das Auge ununterscheidbar sind; sie werden nach Ostwald zwar verschiedenen Weiß- und Schwarzgehalt haben, also an verschiedenen Stellen in seinem Farbdoppelkegel stehen, ohne daß das Auge, das doch der oberste und einzige Richter in Farbangelegenheiten ist, irgend einen Unterschied zwischen diesen Pigmenten feststellen könnte. Derartige Farben nennt Ostwald „metamer"[1]). Ihre Existenz allein ist offenbar tödlich für die Ostwaldsche Farbensystematik, weil völlig ununterscheidbare Pigmente an unendlich vielen verschiedenen Stellen des Farbdoppelkegels stehen.

Man könnte indessen glauben, es könne mit Hilfe der Tatsache der „Metamerie" gelingen, der Frage doch noch eine positive Wendung zu geben, indem man die Ostwaldsche Farbensystematik so zu modifizieren versucht, daß seine Grundgedanken — Charakterisierung eines Pigments durch Schwarz- und Weißgehalt — beibehalten werden könnten. Dieser Gedanke ist mir gelegentlich eines Vortrages von meinem Kollegen Madelung ausgesprochen worden. Wir versuchen, ihn im folgenden zu prüfen.

Nach Ostwald ist das Remissionsvermögen der sogenannten Vollfarben dadurch charakterisiert, daß sie in dem einen „Farbenhalb" alles remittieren, in dem anderen alles absorbieren. In Fig. 5 bedeuten die Abszissen die Wellenlängen, die an einigen Stellen in Klammern daruntergesetzten Zahlen sind die Ostwaldschen

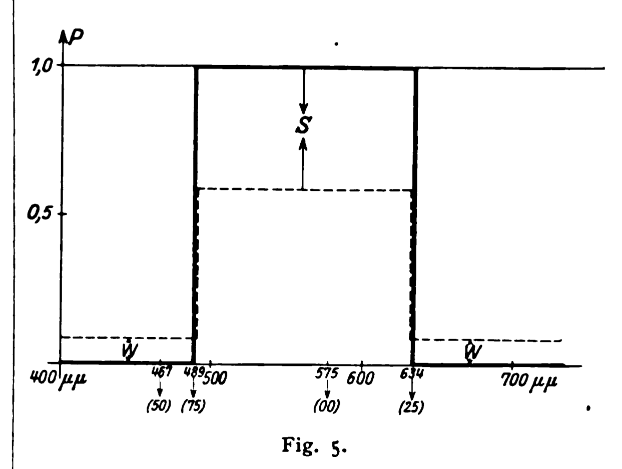


Fig. 5.

Kennziffern für den Farbton, als Ordinate ist das Remissionsvermögen genommen. Die ausgezogene Kurve ist das Remissionsvermögen für die Vollfarbe, die bei Ostwald durch die Zahl 00 charakterisiert ist. Nach Ostwald remittiert sie demgemäß vollkommen in dem Farbenhalb, daß durch die Zahlen 25 bis 00 und 00 bis 75 begrenzt wird, während von 25 bis 50 und von 50 bis 75 nichts remittiert wird.

Vollfarben aber gibt es in der Natur nicht, und die wirklich reellen Pigmente sollen nach Ostwald zwar noch immer in je einem Farbenhalb konstant remittieren und absorbieren, aber nicht mehr vollkommen: man erhält etwa die punktierte Kurve in Fig. 5. Der Betrag des im „Absorptionsfarbenhalb" noch remittierten Lichtes ist der Ostwaldsche Weißgehalt W, der Abstand der im „Remissionsfarbenhalb" verlaufenden gestrichelten Kurve vom Maximalwerte 1 der Ostwaldsche Schwarzgehalt S.

Träfen diese Annahmen über die Remissionskurven der Pigmente zusammen mit dem

1) Die Tatsache der „Metamerie" hält Ostwald, was sehr charakteristisch, aber hier für uns nebensächlich ist, für eine neue Entdeckung. In Wirklichkeit ist sie, wie Kohlrausch und Schrödinger betont haben, sozusagen das Normalphänomen der Farbenlehre. Neu ist lediglich der Name „Metamerie".

Satz vom Farbenhalb zu, so würden in der Tat die Werte W und S zusammen mit dem Farbton (in unserem Beispiel also mit der Kennziffer 00) die Pigmente charakterisieren, da eben die jeweilige Remissionskurve durch diese Angaben vollkommen bestimmt wäre, — und auf dieser beruht ja alles Weitere, denn sie charakterisiert die Farbenmischung bzw. die Mischfarbe des Pigments.

Tatsächlich sieht die Remissionskurve unter Umständen sehr anders aus, als die Ostwaldsche Schematisierung es will. In Fig. 6 ist die ausgezogene Kurve die Remissionskurve des Plättchens 00 aus dem Farbkreise *nc* nach Messungen von Kohlrausch und Gibsone. In diesem Falle ist der Unterschied freilich recht groß: es gibt aber viele Fälle, in denen

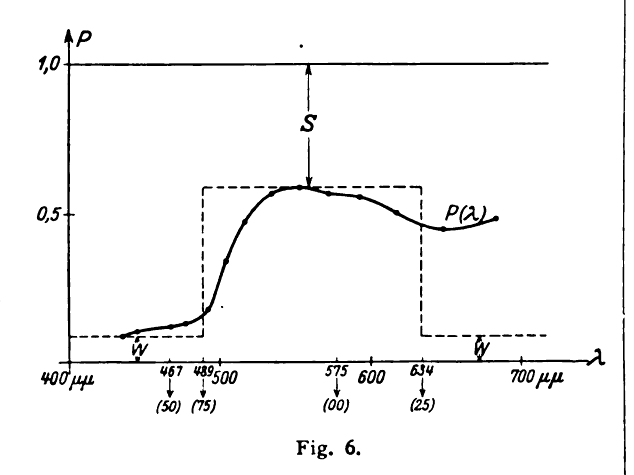


Fig. 6.

er wesentlich kleiner sein kann. Doch nicht darauf kommt es hier an.

Um sein Verfahren zu retten, bestimmt Ostwald Schwarz- und Weißgehalt lediglich nach dem höchsten und tiefsten Punkt der Kurve (siehe Fig. 6), betrachtet also — im Widerspruch mit allen Erfahrungen über Farbenmischung — die übrigen Teile der Kurve als irrelevant: Auch hierauf hat schon Kohlrausch hingewiesen; erst kürzlich hat Schrödinger dies wieder gegen Oryng betont.

Daß dies Verfahren unhaltbar ist, unterliegt nicht dem geringsten Zweifel. Aber gerade die Tatsache der „Metamerie" könnte vielleicht nach dem Gedanken des Herrn Madelung die Ostwaldsche Systematik retten. Denn da es unendlich viele verschiedene remittierende Pigmente gibt, die für das Auge ununterscheidbar sind, so könnte man vermuten, daß man etwa die beobachtete (ausgezogene) Remissionkurve der Fig. 6 durch „metamere Deformation" in die Gestalt der gestrichelten Kurve der Fig. 6 bringen könnte, die die Ostwaldsche „Normalform" der Remissionskurve darstellt. Dann wäre es ja in der Tat möglich, alle gleich aussehenden Pigmente durch dasjenige unter ihnen zu charakterisieren, dessen Remissionskurve der gestrichelten Linie in Fig. 6 entspricht und die also durch S und W nebst dem Farbton (Kennziffer des Plättchens) charakterisiert werden kann. Indessen läßt sich leicht zeigen, daß dieser Gedankengang nicht durchführbar ist. Im Gegenteil ergibt sich bei seiner Verfolgung ein besonders anschaulicher Nachweis dafür, daß S und W eben nicht ausreichen, ein Pigment zu charakterisieren.

Nehmen wir also einmal an, die beiden in Fig. 6 dargestellten Remissionskurven gehörten „metameren", d. h. ununterscheidbaren, Pigmenten an. Sei die ausgezogene Remissionskurve $P(\lambda)$, so können wir nach Helmholtz und Maxwell die Koordinaten dieses Pigmentes durch seinen Gehalt an drei bestimmten Farben[1]) R, G, B (etwa Rot, Grün, Blau) angeben, wenn etwa das Normalspektrum des Sonnenlichtes in diesen Farben geeicht ist. Seien also $R(\lambda)$, $G(\lambda)$, $B(\lambda)$ die Koordinaten einer Spektralfarbe λ aus dem Normalspektrum des weißen Sonnenlichtes, so sind die Koordinaten I_1, I_2, I_3 des Pigmentes mit der Remissionskurve $P(\lambda)$ bekanntlich:

$$\left.\begin{aligned} I_1 = \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} P(\lambda) R(\lambda) d\lambda; \quad I_2 = \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} P(\lambda) G(\lambda) d\lambda; \\ I_3 = \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} P(\lambda) B(\lambda) d\lambda, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

wenn λ_0 und λ_1 die Grenzen des sichtbaren Spektrums bedeuten: diese Koordinaten (oder vielmehr schon ihre Verhältnisse) legen einen bestimmten Punkt im Farbdreieck fest, dessen Ecken die Farben R, G, B bilden. I_1, I_2, I_3 sind also gegebene konstante Größen.

Für die gestrichelte Remissionskurve der Fig. 6 werden die Koordinaten entsprechend folgende sein:

$$\left.\begin{aligned} W\int_{\lambda_0}^{\lambda'} R d\lambda + (1-S)\int_{\lambda'}^{\lambda''} R d\lambda + W\int_{\lambda''}^{\lambda_1} R d\lambda, \\ W\int_{\lambda_0}^{\lambda'} G d\lambda + (1-S)\int_{\lambda'}^{\lambda''} G d\lambda + W\int_{\lambda''}^{\lambda_1} G d\lambda, \\ W\int_{\lambda_0}^{\lambda'} B d\lambda + (1-S)\int_{\lambda'}^{\lambda''} B d\lambda + W\int_{\lambda''}^{\lambda_1} G d\lambda, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

1) Es brauchen natürlich nicht die sog. Fehlfarben der Dichromaten zu sein, sondern irgend drei konkret gegebene Farben R, G, B, von denen keine aus den beiden andern mischbar ist.

wenn λ' und λ'' nach Fig. 6 die Grenzen des Remissionsfarbenhalbs (25 [über 00] bis 75) sind. Etwas anderes geschrieben haben wir mit $1 - S = S'$ statt (2):

$$\left.\begin{aligned} &W\left[\int_{\lambda_0}^{\lambda'} + \int_{\lambda''}^{\lambda_1} R\,d\lambda\right] + S'\int_{\lambda'}^{\lambda''} R\,d\lambda, \\ &W\left[\int_{\lambda_0}^{\lambda'} + \int_{\lambda''}^{\lambda_1} G\,d\lambda\right] + S'\int_{\lambda'}^{\lambda''} G\,d\lambda, \\ &W\left[\int_{\lambda_0}^{\lambda'} + \int_{\lambda''}^{\lambda_1} B\,d\lambda\right] + S'\int_{\lambda'}^{\lambda''} B\,d\lambda. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Darin sind die Integrale gleichfalls feste gegebene Größen, da ja durch den Satz vom Farbenhalb die Wellenlängen λ' und λ'' für jedes Pigment fest gegeben sind. In etwas anderer Bezeichnung haben wir also statt (3) für die Koordinaten dieses Pigments:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 W + \alpha_2 S' \\ \beta_1 W + \beta_2 S' \\ \gamma_1 W + \gamma_2 S' \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Nach Voraussetzung sollen aber die beiden Pigmente, deren Remissionskurven Fig. 6 darstellt, ununterscheidbar sein, also müssen ihre Koordinaten (1) und (4) übereinstimmen. Wir haben also die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 W + \alpha_2 S' - I_1 = 0 \\ \beta_1 W + \beta_2 S' - I_2 = 0 \\ \gamma_1 W + \gamma_2 S' - I_3 = 0. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Betrachtet man diese als Bestimmungsgleichungen für die beiden Unbekannten W und S', so sieht man, daß sie nur dann durch von Null verschiedene Werte dieser Unbekannten erfüllt werden können, wenn ihre Determinante verschwindet, wenn also:

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & I_1 \\ \beta_1 & \beta_2 & I_2 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & I_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

Diese Gleichung ist aber im allgemeinen natürlich nicht erfüllt, da ja die in den I steckende Remissionsfunktion $P(\lambda)$ innerhalb gewisser Grenzen ganz willkürlich ist. Nur in Ausnahmefällen könnte, gewissermaßen zufällig, Gleichung (6) erfüllt sein.

Es ergibt sich also, daß unter Zugrundelegung des Ostwaldschen Satzes vom Farbenhalb die Remissionskurve $P(\lambda)$ eines Pigments nicht „metamer" so deformiert werden kann, daß sie der gestrichelten Kurve in Fig. 6 entspricht, die durch W und S charakterisierbar wäre.

Läßt man nun den Satz vom Farbenhalb fallen, indem man etwa die untere oder die obere Grenze λ' und λ'' des Remissionsgebietes oder beide Grenzen zusammen als unbekannt betrachtet und demgemäß durch x und y bezeichnet, so kann (6) geschrieben werden:

$$\begin{vmatrix} \alpha_1(xy) & \alpha_2(xy) & I_1 \\ \beta_1(xy) & \beta_2(xy) & I_2 \\ \gamma_1(xy) & \gamma_2(xy) & I_3 \end{vmatrix} = 0. \quad (6a)$$

In diesem Falle kann man durch geeignete Wahl von x und y die Gleichung (6a) sicher erfüllen, und zwar im allgemeinen auf unendlich viele verschiedene Weise; im allgemeinen wird (6a) auch dann schon eine Lösung besitzen, wenn nur die eine der beiden Grenzen als frei verfügbar betrachtet wird. D. h. wenn man den Farbenhalbsatz Ostwalds fallen läßt, so ist es in der Tat möglich, alle metameren Pigmente eines Farbtons auf solche Pigmente zurückzuführen, denen die Ostwaldsche Normalform der Remissionskurve zukommt, nur daß eben das Remissionsgebiet im Gegensatz zu Ostwald kein Farbenhalb mehr umfaßt, sondern größer oder kleiner ist. Daraus folgt aber wieder zwingend, daß in diesem Falle das Pigment nicht durch S und W bestimmt ist, sondern daß hierzu noch eine weitere Angabe, nämlich die Breite des Remissionsgebietes, erfordert wird. Auch hier zeigt sich also wieder, daß der Ostwaldsche Versuch, ein Pigment eines bestimmten Farbtons durch seinen Schwarzgehalt S und seinen Weißgehalt W zu charakterisieren, unmöglich ist.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität, im März 1926.

(Eingegangen 7. April 1926.)

Intensitätskoppelung im Opaleszenzfelde.

Von Eberhard Buchwald.

1. Aussagen über die Intensitätsverteilung im Fraunhoferschen Beugungsbild eines Gitters, dessen Striche nach dem Fehlergesetze von ihrer richtigen Lage abweichen, lassen sich in sinngemäßer Übertragung aus der Arbeit von Debye[1]) entnehmen, in der der Einfluß der Wärmebewegung auf die Röntgeninterferenzen untersucht wird. Darnach stehen im Falle eines monochromatisch beleuchteten Gitters die scharfen Beugungsbilder der verschiedenen Ordnungen auf einem kontinuierlichen Untergrunde, dem „Opaleszenzfelde", dessen Intensität mit wach-

1) P. Debye, Verh. d. D. phys. Ges. 15, 678, 1913.



senden Beugungswinkeln ansteigt und das den Beugungsbildern um so mehr Energie entzieht, je fehlerhafter das Gitter ist. Debye gibt die mittlere Intensität für jede Stelle des Beugungsbildes an; daß die Intensität dauernd um diesen Mittelwert schwankt, interessiert beim Kristall wenig, weil die Wärmebewegung viel zu rasch erfolgt, um Intensitätsschwankungen beobachtbar werden zu lassen. Anders beim Beugungsgitter: hier wäre die mittlere Intensität nur zu beobachten, wenn man gleich präzise Gitter in rascher Folge gegeneinander auswechselte — das einzelne Gitter dagegen zeigt entsprechend der Eigentümlichkeit gerade seiner Strichverteilung die Schwankungen im Opaleszenzfeld in der Form einer experimentell festzustellenden Aneinanderreihung von helleren und dunkleren Strichen, einer „Granulation" oder „Kannelierung" des Untergrunds[1]).

Sind die Gitter relativ sorgfältig geschnitten, so treten nur die hellsten dieser Striche hervor und wirken als „Geister", die also ihr Dasein unperiodischen Teilungsfehlern, nicht den häufig untersuchten periodischen verdanken. Die wahrscheinliche Intensität solcher Geister wird in einer gleichzeitig in den Annalen erscheinenden Arbeit bestimmt. Wird auch eine Angabe über ihre mögliche Anzahl gefordert, so ist die Vorfrage zu beantworten, inwieweit die Intensität an einer Stelle des Opaleszenzfeldes durch die Intensität an einer Nachbarstelle mitbestimmt ist, m. a. W. wie groß die „Intensitätskoppelung" zwischen den einzelnen Punkten des Opaleszenzfeldes ist. Dieses Problem wird im folgenden behandelt[2]). Es erinnert an eins aus der Brownschen Molekularbewegung: zählt man die Teilchen in einem bestimmten Raumgebiete z. B. eines Sols in äquidistanten Zeitpunkten, so sind die Zahlenangaben voneinander unabhängig, wenn die Zeitpunkte der Zählung genügend weit voneinander abstehen, während bei rascher Beobachtungsfolge jede Zählung auf die folgende eine „Wahrscheinlichkeitsnachwirkung" ausübt. Was hier als Koppelung des zeitlichen Nacheinander erscheint, tritt bei uns als Koppelung des räumlichen Nebeneinander auf.

2. Das Gitter bestehe aus N unendlich schmalen Spalten; der Einfluß einer endlichen Spaltbreite läßt sich nachträglich leicht berücksichtigen. Die Gitterkonstante sei g. Der p-te Spalt liege um die Strecke ξ_p von seiner richtigen Lage entfernt, und die Wahrscheinlichkeit einer Abweichung $\xi_p \dots \xi_p + d\xi_p$ sei gemäß dem Fehlergesetz

$$dw_p = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 \xi_p^2} d\xi_p,$$

wo h das Präzisionsmaß ist. Die Wahrscheinlichkeit der Konstellation $\xi_1 \dots \xi_1 + d\xi_1, \dots \xi_N \dots \xi_N + d\xi_N$ ist dann — unter der Annahme der Unabhängigkeit aller ξ voneinander —

$$dw = \left(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\right)^N e^{-h^2 \sum_p^{1..N} \xi_p^2} d\xi_1 \dots d\xi_N.$$

Fällt paralleles Licht von der Wellenlänge λ senkrecht auf, so ist die unter dem Winkel φ abgebeugte Intensität nach der klassischen Formel[3])

$$\left.\begin{aligned} I &= \sum_n^{1..N} e^{i\mu(ng+\xi_n)} \sum_m^{1..N} e^{-i\mu(mg+\xi_m)} \\ &= \sum_n^{1..N} \sum_m^{1..N} e^{i\mu(n-m)g} e^{i\mu(\xi_n-\xi_m)} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

mit der Abkürzung

$$\mu = \frac{2\pi \sin\varphi}{\lambda}. \quad (2)$$

Die mittlere Intensität $\bar{I}$ wird hieraus durch Multiplikation eines jeden I mit der Wahrscheinlichkeit dw gerade seiner ξ-Konstellation und durch nachfolgende Integration gefunden. Die Rechnung[4]) ergibt

$$\bar{I} = \int_{-\infty}^{+\infty} I\, dw = \left(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\right)^N \sum_n^{1..N} \sum_m^{1..N} e^{i\mu(n-m)g} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\mu(\xi_n-\xi_m)} e^{-h^2 \sum_p^{1..N} \xi_p^2} d\xi_1 \dots d\xi_N \quad (3)$$

$$= N\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right) + e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \frac{\sin^2 \frac{N\mu g}{2}}{\sin^2 \frac{\mu g}{2}}. \quad (4)$$

Hier stellt das zweite Glied das durch den Faktor $e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}$ geschwächte Fraunhofersche Beugungsbild dar; das erste Glied, vom Nullwert bei $\mu = 0$, d. h. $\varphi = 0$ mit wachsendem φ ansteigend, gibt das Opaleszenzfeld.

---

1) E. Buchwald, diese Zeitschr. **26**, 672, 1925.

2) Ein verwandtes Problem bei A. Landé, diese Zeitschr. 15, 946, 1914.

3) Vgl. z. B. Winkelmanns Handbuch VI (Optik), S. 1078.

4) Vgl. Debye, a. a. O., S. 682 ff.

3. I_1 heiße die Intensität an der als fest angenommenen Stelle

$$\mu_1 = \frac{2\pi \sin \varphi_1}{\lambda}$$

des Opaleszenzfeldes; $I_1 - \overline{I}_1$ ist die „Intensitätsschwankung" an dieser Stelle. I_2 und $I_2 - \overline{I}_2$ seien die entsprechenden Werte an der variabel gedachten Stelle μ_2. Das Produkt $(I_1 - \overline{I}_1)(I_2 - \overline{I}_2)$ kann bei völliger Unabhängigkeit der Schwankungen in 1 und 2 ebenso gut positiv wie negativ ausfallen. Sein Mittelwert, genommen über alle möglichen ξ-Konstellationen,

$$K = \int_{-\infty}^{+\infty} (I_1 - \overline{I}_1)(I_2 - \overline{I}_2)\,dw \tag{5}$$

wird dann gleich Null. Es ist zu erwarten, daß das im allgemeinen bei genügender Entfernung des 2 von 1 zutrifft.

Besteht dagegen eine Intensitätskoppelung zwischen 1 und 2, wie wir sie bei hinreichend benachbarten Stellen voraussehen, so bedingt eine positive Schwankung $I_1 - \overline{I}_1$ mit mehr oder minder großer Wahrscheinlichkeit auch ein positives $I_2 - \overline{I}_2$, und ein negatives $I_1 - \overline{I}_1$ ein negatives $I_2 - \overline{I}_2$. Dann nimmt K einen positiven Wert an und wird vermutlich wachsen, je mehr 2 an 1 heranrückt. Lassen wir gar 2 mit 1 zusammenfallen, so erreicht K als den der denkbar engsten Koppelung entsprechenden Wert den des mittleren Schwankungsquadrats an der Stelle 1. Wir untersuchen im folgenden den Wert von K in Abhängigkeit von dem Winkelabstand $\Delta\varphi$ zwischen 1 und 2. „Gekoppelten Winkelbereich" nennen wir den Bereich um 1, in dem K Werte annimmt, die gegen das mittlere Schwankungsquadrat in 1 nicht zu vernachlässigen sind.

Unter Berücksichtigung von (3) wird durch Ausmultiplizieren der Klammer in (5)

$$K = \int_{-\infty}^{+\infty} I_1 I_2\,dw - \overline{I}_1 \overline{I}_2. \tag{6}$$

Hierin ist $\overline{I}_1 \overline{I}_2$ aus (4) bekannt, und die Berechnung von K ist zurückgeführt auf die Auswertung des Integrals

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_1 I_2\,dw$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \Big[\sum_n^{1..N} \sum_m^{1..N} e^{i\mu_1(n-m)g}\, e^{i\mu_1(\xi_n - \xi_m)}\Big]\Big[\sum_{n'}^{1..N} \sum_{m'}^{1..N} e^{i\mu_2(n'-m')g}\, e^{i\mu_2(\xi_{n'} - \xi_{m'})}\Big]\Big(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\Big)^N e^{-h^2 \sum\limits_p^{1..N} \xi_p^2}\, d\xi_1 \ldots d\xi_N.$$

Bei Berücksichtigung einer endlichen Spaltbreite a träte nach bekannten klassischen Formeln[1]) der Faktor $\dfrac{\sin\frac{\mu a}{2}}{\frac{\mu a}{2}}$ in I und $\overline{I}$ in der zweiten, in K in der vierten Potenz hinzu. Für alle folgenden Schlüsse ist das belanglos.

4. Das Produkt der Doppelsummen hat $N^2 \cdot N^2 = N^4$ Glieder, jedes vom Typ

$$e^{i\mu_1(n-m)g}\, e^{i\mu_2(n'-m')g} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \Big(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\Big)^N e^{i\mu_1(\xi_n - \xi_m)} e^{i\mu_2(\xi_{n'} - \xi_{m'})}\, e^{-h^2 \sum\limits_p^{1..N} \xi_p^2}\, d\xi_1 \ldots d\xi_N. \tag{7}$$

Wir werten erst die hier auftretenden Integrale aus und unterscheiden zehn Typen, je nachdem n, m, n', m' alle untereinander verschieden oder z. T. gleich sind.

I. $n = m$ und gleichzeitig $n' = m'$. Das N-fache Integral vereinfacht sich zu

$$\Big(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\Big)^N \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h^2 \sum\limits_p^{1..N} \xi_p^2}\, d\xi_1 \ldots d\xi_N$$

$$= \Big(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\Big)^N \Big(\frac{\sqrt{\pi}}{h}\Big)^N = \underline{1}.$$

II. $n = m$, $n' \neq m'$. Das Integral wird zu

$$\Big(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\Big)^N \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\mu_2(\xi_{n'} - \xi_{m'})}\, e^{-h^2 \sum\limits_p^{1..N} \xi_p^2}\, d\xi_1 \ldots d\xi_N$$

und hat, vgl. Debye, a. a. O., S. 683f., den Wert

$$\Big(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\Big)^N \cdot \Big(\frac{\sqrt{\pi}}{h}\Big)^N e^{-\frac{\mu_2^2}{4h^2}} e^{-\frac{\mu_2^2}{4h^2}} = \underline{e^{-\frac{\mu_2^2}{2h^2}}}.$$

III. Entsprechend wird im Falle $n \neq m$, $n' = m'$ das Integral gleich

$$\underline{e^{-\frac{\mu_1^2}{2h^2}}}.$$

1) Vgl. z. B. Winkelmann, a. a. O., S. 1078/72.

Alle folgenden Fälle haben das gemeinsam, daß $n \neq m$ und $n' \neq m'$ ist. Immer lassen sich die Integrale wie in II auswerten.

IV. $n \neq m,\ n' \neq m'$; aber $n = n'$ und $m = m'$.

$$\left(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\right)^N \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\mu_1+\mu_2)\xi_n} e^{-i(\mu_1+\mu_2)\xi_m} e^{-h^2 \sum\limits_p^{1..N} \xi_p^2} d\xi_1 \ldots d\xi_N = \underline{e^{-\frac{(\mu_1+\mu_2)^2}{2h^2}}}.$$

V. $n \neq m,\ n' \neq m'$; aber $n = m'$ und $m = n'$.

$$\left(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\right)^N \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\mu_1-\mu_2)\xi_n} e^{-i(\mu_1-\mu_2)\xi_m} e^{-h^2 \sum\limits_p^{1..N} \xi_p^2} d\xi_1 \ldots d\xi_N = \underline{e^{-\frac{(\mu_1-\mu_2)^2}{2h^2}}}.$$

VI. Alle Indices ungleich bis auf $n = n'$.

$$\left(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\right)^N \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\mu_1+\mu_2)\xi_n} e^{-i\mu_1\xi_m} e^{-i\mu_2\xi_{m'}} e^{-h^2 \sum\limits_p^{1..N} \xi_p^2} d\xi_1 \ldots d\xi_N = e^{-\frac{(\mu_1+\mu_2)^2}{4h^2}} e^{-\frac{\mu_1^2}{4h^2}} e^{-\frac{\mu_2^2}{4h^2}}$$

$$= \underline{e^{-\frac{\mu_1^2}{2h^2}} e^{-\frac{\mu_2^2}{2h^2}} e^{-\frac{\mu_1\mu_2}{2h^2}}}.$$

VII. Der gleiche Wert

$$\underline{e^{-\frac{\mu_1^2}{2h^2}} e^{-\frac{\mu_2^2}{2h^2}} e^{-\frac{\mu_1\mu_2}{2h^2}}}$$

ergibt sich im Falle: alle Indices ungleich bis auf $m = m'$.

VIII. Alle Indices ungleich bis auf $n = m'$.

$$\left(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\right)^N \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\mu_1-\mu_2)\xi_n} e^{-i\mu_1\xi_m} e^{i\mu_2\xi_{n'}} e^{-h^2 \sum\limits_p^{1..N} \xi_p^2} d\xi_1 \ldots d\xi_N = \underline{e^{-\frac{\mu_1^2}{2h^2}} e^{-\frac{\mu_2^2}{2h^2}} e^{\frac{\mu_1\mu_2}{2h^2}}}.$$

IX. Derselbe Wert

$$\underline{e^{-\frac{\mu_1^2}{2h^2}} e^{-\frac{\mu_2^2}{2h^2}} e^{\frac{\mu_1\mu_2}{2h^2}}}$$

ergibt sich auch im Falle: alle Indices ungleich bis auf $m = n'$.

X. Alle Indices ungleich.

$$\left(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\right)^N \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\mu_1(\xi_n-\xi_m)} e^{i\mu_2(\xi_{n'}-\xi_{m'})} e^{-h^2 \sum\limits_p^{1..N} \xi_p^2} d\xi_1 \ldots d\xi_N = \underline{e^{-\frac{\mu_1^2}{2h^2}} e^{-\frac{\mu_2^2}{2h^2}}}.$$

5. Jedes der zehn Integrale kehrt bei einer Anzahl von Gliedern wieder. Es handelt sich jetzt darum, die zehn Summen auszuwerten, die als Faktoren der zehn Integrale erscheinen. Jede Summe besteht nach (7) aus Gliedern

$$e^{i\mu_1(n-m)g} e^{i\mu_2(n'-m')g},$$

wobei zwischen den n, m, n', m' in den ersten neun Fällen gewisse Gleichungen bestehen; nur im zehnten Falle sind sie alle verschieden.

I. $n = m,\ n' = m'$. Jedes Glied der Summe wird zu 1. Da die Summe N^2 Glieder hat, ist ihr Wert

$$\underline{N^2}.$$

II. $n = m,\ n' \neq m'$. Die $N(N^2 - N)$ Glieder, die die Summe bilden, lassen sich in die Form

$$N \cdot \sum_{n'}^{1..N} e^{in'\mu_2 g} \sum_{m'}^{1..N}{}' e^{-i\mu_2 m' g}$$

zusammenfassen, wo der Strich am zweiten Summenzeichen bedeutet, daß m' nicht den Wert n' annehmen darf. Den Wert der Doppelsumme berechnet Debye, a. a. O., S. 686, Gl. (15) zu

$$\frac{\sin^2 \frac{N\mu_2 g}{2}}{\sin^2 \frac{\mu_2 g}{2}} - N$$

oder unter Einführung der Abkürzung

$$\frac{\sin \frac{N\mu_2 g}{2}}{\sin \frac{\mu_2 g}{2}} = M_2 \tag{8}$$

zu

$$M_2^2 - N,$$

so daß die Summe der $N(N^2 - N)$ Glieder

$$\underline{N(M_2^2 - N)}$$

wird.

III. $n \neq m$, $n' = m'$. Hier findet man entsprechend

$$\underline{N(M_1^2 - N)}$$

mit der Abkürzung

$$\frac{\sin \frac{N\mu_1 g}{2}}{\sin \frac{\mu_1 g}{2}} = M_1. \tag{9}$$

IV. $n \neq m$, $n' \neq m'$; aber $n = n'$, $m = m'$. Die Summe, mit der hier das Integral multipliziert ist, lautet

$$\sum_n^{1..N} e^{in(\mu_1+\mu_2)g} \sum_m^{1..N}{}' e^{-im(\mu_1+\mu_2)g}.$$

Nach Debye, a. a. O., S. 685, Gl. (13) und (14), ist

$$\sum_m^{1..N}{}' e^{-im(\mu_1+\mu_2)g}$$

$$= \sum_m^{1..N} e^{-im(\mu_1+\mu_2)g} - e^{-in(\mu_1+\mu_2)g}$$

$$= M_{1+2} - e^{-in(\mu_1+\mu_2)g}$$

mit der Abkürzung

$$\frac{\sin \frac{N(\mu_1+\mu_2)g}{2}}{\sin \frac{(\mu_1+\mu_2)g}{2}} = M_{1+2}. \tag{10}$$

Damit wird die Doppelsumme zu

$$\sum_n^{1..N} e^{in(\mu_1+\mu_2)g} \{M_{1+2} - e^{-in(\mu_1+\mu_2)g}\}$$

$$= M_{1+2} \sum_n^{1..N} e^{in(\mu_1+\mu_2)g} - \sum_n^{1..N} 1$$

$$\underline{= M_{1+2}^2 - N.}$$

V. $n \neq m$, $n' \neq m'$, aber $n = m'$ und $m = n'$. Hier ergibt die Summe entsprechend

$$\underline{M_{1-2}^2 - N.}$$

mit der Abkürzung

$$\frac{\sin \frac{N(\mu_1-\mu_2)g}{2}}{\sin \frac{(\mu_1-\mu_2)g}{2}} = M_{1-2}. \tag{11}$$

Die fünf folgenden Summen sind umständlicher, bieten aber keine neuen Schwierigkeiten. Wir geben nur ihre Werte an.

VI. Alle Indices ungleich bis auf $n = n'$.

$$\underline{M_{1+2}(M_1 M_2 - M_{1+2}) - M_2^2 - M_1^2 + 2N.}$$

VII. Derselbe Ausdruck

$$\underline{M_{1+2}(M_1 M_2 - M_{1+2}) - M_2^2 - M_1^2 + 2N}$$

tritt auf, wenn alle Indices bis auf $m = m'$ ungleich sind.

VIII. Alle Indices ungleich bis auf $n = m'$.

$$\underline{M_{1-2}(M_1 M_2 - M_{1-2}) - M_1^2 - M_2^2 + 2N.}$$

IX. Alle Indices ungleich bis auf $m = n'$. Es folgt der gleiche Ausdruck

$$\underline{M_{1-2}(M_1 M_2 - M_{1-2}) - M_1^2 - M_2^2 + 2N.}$$

X. Alle Indices ungleich:

$$\underline{M_{1+2}^2 + M_{1-2}^2 + M_1 M_2(M_1 M_2 - 2M_{1+2} - 2M_{1-2}) - (N-4)(M_1^2 + M_2^2) + N(N-6).}$$

6. Den Wert von

$$K = \int_{-\infty}^{+\infty} I_1 I_2 dw - \bar{I}_1 \bar{I}_2,$$

Gl. (6), finden wir nunmehr, indem wir jeden der zehn in Nr. 4 stark unterstrichenen Integralwerte mit dem in Nr. 5 unter der gleichen römischen Ziffer stehenden stark unterstrichenen Summenwerte multiplizieren, alles addieren und davon $\bar{I}_1 \bar{I}_2$ abziehen, welch letzteres nach (4) mit den Abkürzungen (8) und (9) die Form

$$\bar{I}_1 \bar{I}_2 = [e^{-\frac{\mu_1^2}{2k^2}}(M_1^2 - N) + N] \, [e^{-\frac{\mu_2^2}{2k^2}}(M_2^2 - N) + N]$$

annimmt. Als Maß der Intensitätskoppelung ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} K = {} & e^{-\frac{\mu_1^2}{2k^2}} e^{-\frac{\mu_2^2}{2k^2}} \{M_{1+2}^2 + M_{1-2}^2 - 2M_1 M_2 M_{1+2} - 2M_1 M_2 M_{1-2} + 4M_1^2 + 4M_2^2 - 6N\} \\ & + e^{-\frac{\mu_1^2}{2k^2}} e^{-\frac{\mu_2^2}{2k^2}} e^{-\frac{\mu_1\mu_2}{2k^2}} \{2M_1 M_2 M_{1+2} - 2M_{1+2}^2 - 2M_1^2 - 2M_2^2 + 4N\} \\ & + e^{-\frac{\mu_1^2}{2k^2}} e^{-\frac{\mu_2^2}{2k^2}} e^{+\frac{\mu_1\mu_2}{2k^2}} \{2M_1 M_2 M_{1-2} - 2M_{1-2}^2 - 2M_1^2 - 2M_2^2 + 4N\} \\ & + e^{-\frac{(\mu_1+\mu_2)^2}{2k^2}} \{M_{1+2}^2 - N\} \\ & + e^{-\frac{(\mu_1-\mu_2)^2}{2k^2}} \{M_{1-2}^2 - N\}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Lassen wir die Stellen 1 und 2 zusammenfallen, so folgt hieraus ein Ausdruck des mittleren Schwankungsquadrates, der sich von dem anderwärts[1]) näherungsweise nach dem Markoffschen Satze der Wahrscheinlichkeitsrechnung[2]) abgeleiteten dadurch unterscheidet, daß dort je die drei letzten Glieder in den drei ersten geschweiften Klammern von (12) und je das letzte Glied in der vierten und fünften geschweiften Klammer von (12) fehlen. Diese elf Glieder sind in der Tat, wie man sich überzeugen kann, zumal in dem praktisch wichtigen Falle der großen N zu vernachlässigen, weil sie N in einer niedrigeren Potenz enthalten. Das gilt aber nur in dem Sonderfalle, wo 2 nach 1 rückt, nicht für unser Problem.

7. Hier läßt sich K in anderer Weise vereinfachen. Der experimentelle Befund an einem absichtlich fehlerhaft geritzten Gitter nämlich läßt ebenso wie das oben zitierte Landésche Beispiel voraussehen, daß es sich um gekoppelte Winkelbereiche von so kleiner Ausdehnung handeln wird, daß wir zunächst in den e-Faktoren von K

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu$$
$$\mu_1 - \mu_2 = 0$$

setzen können. Damit treten als Faktoren der fünf geschweiften Klammern die 2., 3., 1., 4. und 0. Potenz von $e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}$ auf.

In den Klammern ist N beizubehalten ebenso wie die Glieder, die in der ersten oder zweiten Potenz

$$M_{1-2} = \frac{\sin \frac{N(\mu_1 - \mu_2)g}{2}}{\sin \frac{(\mu_1 - \mu_2)g}{2}}$$

enthalten, einen Quotienten zweier kleiner Zahlen, der im Grenzfalle $\mu_1 = \mu_2$ zu N wird. Zu vernachlässigen sind dagegen bis auf die Gebiete in der Nachbarschaft der Hauptmaxima

$$M_1^2 = M_2^2 = M_1 M_2 = \frac{\sin^2 \frac{N\mu g}{2}}{\sin^2 \frac{\mu g}{2}},$$

wie man aus dem Intensitätsverlauf im klassischen Gitter-Beugungsbilde weiß, den dieser Bruch im wesentlichen darstellt. Zu vernachlässigen ist im allgemeinen auch

$$M_{1+2} = \frac{\sin \frac{N(\mu_1 + \mu_2)g}{2}}{\sin \frac{(\mu_1 + \mu_2)g}{2}}$$

und sein Quadrat; es sei denn, daß

$$\frac{(\mu_1 + \mu_2)g}{2} = \pi,$$

oder ein ganzzahliges Vielfaches davon wird, ein Spezialfall, den wir in Nr. 9 behandeln.

Somit vereinfacht sich K (wenn wir noch

$$\mu_2 - \mu_1 = \delta \tag{13}$$

setzen) zu

$$K = \left(e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)^2 \left\{ \frac{\sin^2 \frac{N\delta g}{2}}{\sin^2 \frac{\delta g}{2}} - 2\, \frac{\sin^2 \frac{N\mu g}{2}}{\sin^2 \frac{\mu g}{2}} \cdot \frac{\sin \frac{N\delta g}{2}}{\sin \frac{\delta g}{2}} - 6N \right\}$$
$$+ \left(e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)^3 \cdot 4N + e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \left\{ 2\, \frac{\sin^2 \frac{N\mu g}{2}}{\sin^2 \frac{\mu g}{2}} \cdot \frac{\sin \frac{N\delta g}{2}}{\sin \frac{\delta g}{2}} + 4N \right\}$$
$$- \left(e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)^4 \cdot N + \frac{\sin^2 \frac{N\delta g}{2}}{\sin^2 \frac{\delta g}{2}} - N,$$

was wir in

$$K = \left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)^2 \frac{\sin^2 \frac{N\delta g}{2}}{\sin^2 \frac{\delta g}{2}} + 2e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right) \frac{\sin^2 \frac{N\mu g}{2}}{\sin^2 \frac{\mu g}{2}} \cdot \frac{\sin \frac{N\delta g}{2}}{\sin \frac{\delta g}{2}} - N\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)^4 \tag{14}$$

zusammenziehen.

1) E. Buchwald, diese Zeitschr. 26, 672, 1925, Gl. (4). — 2) A. A. Markoff, Wahrscheinlichkeitsrechnung, dt. v. H. Liebmann. Leipzig u. Berlin 1912, S. 173 ff.

Wie auch die drei Summanden mit Beugungswinkel φ, Präzision h und Strichzahl N wechseln mögen: entscheidend bleibt immer der erste Term

$$\sin^2 \frac{N\delta g}{2}$$

mit seinem Faktor $\frac{\sin^2 \frac{N\delta g}{2}}{\sin^2 \frac{\delta g}{2}}$, der vom Werte N^2 bei $\delta = 0$ nach beiden Seiten so abfällt, wie die Intensität im Hauptmaximum des klassischen Beugungsbildes und der für

$$\frac{N\delta g}{2} = \pi$$

zum erstenmal den Wert Null annimmt. Der zweite Term verändert nur wenig die Form dieses Abfalls; der dritte ist ein im allgemeinen unwichtiges von δ unabhängiges Zusatzglied.

Die Nachbarstelle von 1, die bereits wesentlich unabhängige Intensität hat, ist also durch

$$\delta = \mu_2 - \mu_1 = \frac{2\pi}{Ng}$$

bestimmt, d. h. mit (1) und

$$\sin\varphi_2 - \sin\varphi_1 = \cos\varphi\,\Delta\varphi$$

durch den Winkelabstand

$$\Delta\varphi = \frac{\lambda}{Ng\cos\varphi}.$$

Nun ist $\frac{\lambda}{g\cos\varphi}$ (in der üblichen Vernachlässigung $\frac{\lambda}{g}$) der Winkelabstand zwischen den Hauptmaximis, $\frac{\lambda}{Ng\cos\varphi}$ der Abstand zweier Nebenminima. Unser Ergebnis läßt sich also in die anschauliche Form kleiden: zwei Nachbarstellen im Beugungsbilde haben unabhängige Intensität, wenn ihr Abstand gleich dem zweier Nebenminima ist. Oder: die Größe eines gekoppelten Bereichs ist gleich dem doppelten Abstande zweier Nebenminima. Das ist mithin auch die Breite eines Gittergeistes; es ist nach der klassischen Beugungstheorie auch die Breite des Beugungsbildes[1]).

Genau genommen besteht allein durch das Glied $\frac{\sin^2 \frac{N\delta g}{2}}{\sin^2 \frac{\delta g}{2}}$ eine Intensitätskoppelung durch das ganze Beugungsbild, denn nach seinem ersten Nullwerte und zwischen allen folgenden steigt es wieder an, wenn auch im allgemeinen wenig. (Über sein erneutes Ansteigen zum Werte N^2 siehe Nr. 9.)

1) Vgl. z. B. P. Drude, Lehrbuch d. Optik, Leipzig 1912, S. 215.

8. Als Zahlenbeispiel wählen wir das auch in der genannten Annalenarbeit zugrunde gelegte:

$$N = 10^4$$
$$g = 2 \cdot 10^{-4}$$
$$\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$$

und als mittleren Fehler der Gitterstrichlage

$$1 \cdot 10^{-5},$$

d. h. $\frac{1}{20}$ der Gitterkonstante, was zu einem

$$h = \frac{1}{\sqrt{2}\cdot m} = 7{,}07 \cdot 10^4$$

führt[1]).

Wir berechnen K in der Umgegend von $\varphi = 4^0$. (Das erste Hauptmaximum liegt bei $\varphi = 14^1/_2{}^0$.) Hier ist

$$e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} = 0{,}992;$$

$\frac{\sin^2 \frac{N\mu g}{2}}{\sin^2 \frac{\mu g}{2}}$ schwankt zwischen 0 und 1,7 und möge durch seinen Mittelwert 0,85 ersetzt werden. Dann wird nach (14)

$$K = 6{,}4 \cdot 10^{-5} \frac{\sin^2 \frac{N\delta g}{2}}{\sin^2 \frac{\delta g}{2}} + 0{,}0135 \frac{\sin \frac{N\delta g}{2}}{\sin \frac{\delta g}{2}} - 4{,}1 \cdot 10^{-5}.$$

Fig. 1 gibt die graphische Darstellung für einen Bereich des $\frac{N\delta g}{2}$ von -360^0 bis $+360^0$, das ist für einen φ-Bereich von 4 mal 5,2″. Für $\Delta\varphi = 5{,}2''$, was dem Abstande benachbarter Beugungsminima entspricht, ist die Intensitätskoppelung erstmalig verschwunden[2]), um weiterhin im allgemeinen geringfügig zu bleiben.

9. Dies gilt jedoch nicht mehr für ein δ derart, daß

$$\frac{\delta g}{2} = \pm n\pi \quad (n \text{ ganze Zahl}) \qquad (15)$$

wird. Dann nimmt K wiederum bedeutende Werte an, wobei es von untergeordnetem Ein-

1) Vgl. z. B. E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung. Leipzig u. Berlin 1908, S. 269.

2) Genauer: K ist infolge des letzten Gliedes negativ geworden, d. h. an dieser Stelle herrscht mit überwiegender Wahrscheinlichkeit eine negative Schwankung, wenn die an der Stelle $\delta = 0$ positiv ist.

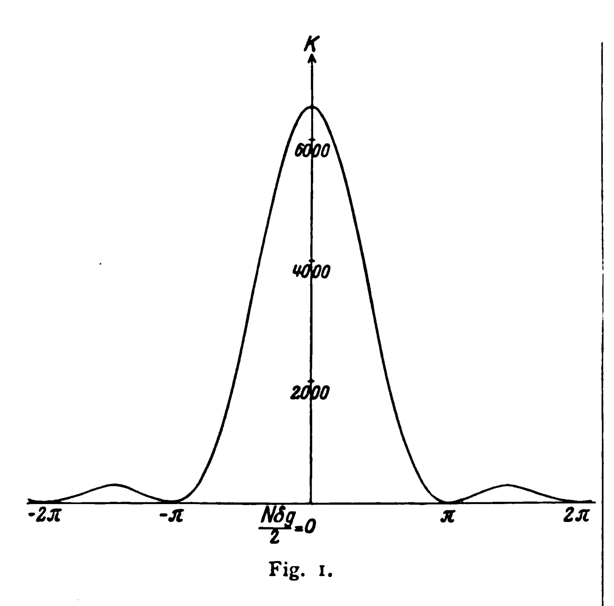


Fig. 1.

fluß ist, daß seine in (14) gegebene vereinfachte Form nicht mehr gilt. Weit abstehende Stellen im Beugungsbilde erscheinen so miteinander gekoppelt. Nach (13) und (1) folgen aus (15) als entsprechende Winkelzuwächse

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \pm n \frac{\lambda}{g \cos \varphi}.$$

Das heißt: eine Stelle ist mit allen gekoppelt, wo die Ordnung der Interferenz — darunter eine im allgemeinen nicht ganze

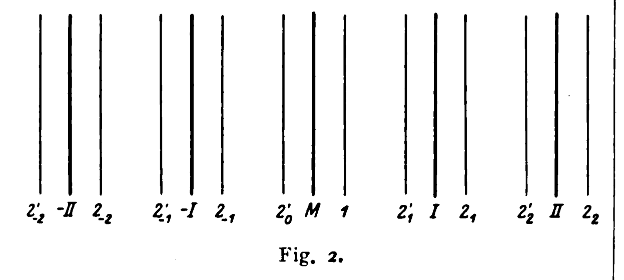


Fig. 2.

Zahl verstanden — um 1, 2, 3 ... größer oder kleiner ist. Wenn die Gitterstriche also zufällig so liegen, daß eine bestimmte Stelle 1 (Fig. 2) zwischen dem Mittelbilde M und dem ersten Hauptmaximum I eine große positive Schwankung aufweist, so kehrt eine solche an den homologen Stellen 2_1 zwischen erstem und zweitem, 2_2 zwischen zweitem und drittem Hauptmaximum usw. wieder, ebenso bei 2_{-1} zwischen dem (— 1)-ten Maximum — I und M usw.

Es gibt aber noch eine weitere Reihe von entfernten Stellen, die mit der Stelle 1 gekoppelt sind: nach Nr. 7 nimmt K nämlich auch hohe Werte an für alle Intervalle 1, 2, wo

$$\frac{(\mu_1 + \mu_2) g}{2} = \pm n \pi \text{ (n ganze Zahl einschl. Null),}$$

d. h. für die

$$\sin \varphi_1 + \sin \varphi_2 = \pm n \frac{\lambda}{g} \qquad (16)$$

ist. Mit der Stelle 1 zwischen Mittelbild und erstem Hauptmaximum ist mithin die zu ihr in diesem Winkelbereich symmetrische $2'_1$ gekoppelt und deren homologe in allen positiven und negativen Ordnungen $2'_2$, $2'_3$, ..., $2'_0$, $2'_{-1}$ ... in Fig. 2.

Die durch unperiodische Teilungsfehler entstehenden Gittergeister liegen also in dem Bereich von einem Hauptmaximum bis halbwegs zum benachbarten nach dem Zufall verteilt. Durch ihre Verteilung in diesem Gebiet aber ist die Verteilung im ganzen übrigen Beugungsbilde bestimmt.

10. Das Vorhandensein beider Arten der Koppelung mit entfernten Stellen übersieht man geometrisch nach der Cornuschen Methode, die in ihrer Anwendung auf das Beugungsgitter oft nach Kimball[1]) zitiert wird, aber auf Sagnac[2]) u. a. zurückgeht, und die Sparrow[3]) auf unvollkommene Gitter angewandt hat. Man hat hiernach bei einem vollkommenen Gitter ein Vektorpolygon von N gleichen Seiten l, der von einem Einzelspalt herrührenden Amplitude, in einen Kreis vom Radius r einzutragen und findet die resultierende Amplitude als Verbindungsstrecke des Polygonanfangs und -endes. r ist vom Beugungswinkel φ abhängig und pendelt zwischen dem Werte ∞ in den Hauptmaximis und dem Werte $\frac{l}{2}$ mitten dazwischen. Für die gekoppelten Stellen der Figur 2 hat r den gleichen Wert.

Beim Gitter mit unperiodischen Teilungsfehlern tritt an Stelle des „richtigen" Vektorpolygons ABC... (Fig. 3) ein „fehlerhaftes" $A'B'C'$..., dessen Seiten, gleichfalls von der Länge l, mit den „richtigen" Seiten kleine Phasenwinkel einschließen, die wir wie Sparrow mit $q\varepsilon_1$, $q\varepsilon_2$ ... bezeichnen; denn sie sind einerseits der Ordnung q der Interferenz proportional, anderseits einer kleinen, nach dem Zufall verteilten Größe

$$\varepsilon_p = 2\pi \cdot \frac{\xi_p}{g},$$

die die Abweichung des p-ten Spaltes von seiner richtigen Lage kennzeichnet.

1) A. L. Kimball, Phil. Mag. 6, 30, 1903.
2) M. S. Sagnac, Journ. d. phys. (3) 7, 28, 1898; (4) 3, 211. 1904.
3) C. M. Sparrow, Astrophys. Journ. 49, 65, 1919. Unperiodische Teilungsfehler werden nur kurz, Intensitätsschwankungen im Opaleszenzfelde werden nicht behandelt.

Zerlegen wir die fehlerhaften Vektoren AB', $B'C'$ ... in ihre Komponenten parallel und senkrecht zu ihren richtigen Richtungen AB, BC ..., so gibt die Reihe der ersten Komponenten bei der Kleinheit der Fehler im wesentlichen den Kurvenzug des fehlerfreien Gitters. Die senkrechten Komponenten aber, vertreten in Fig. 3 durch die beiden dick ausgezogenen Pfeile, geben zusammengefaßt die Opaleszenzamplitude.

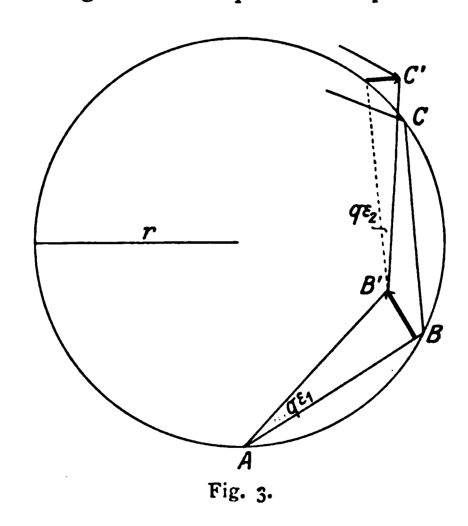


Fig. 3.

Setzen sich an einer Stelle 1 des Beugungsbilds diese Pfeile zu einer bemerkenswert großen Amplitude, einem Gittergeist, zusammen, so gilt das für alle gekoppelten Stellen der Fig. 2, weil an allen diesen Stellen die Konstruktion am selben Kreise durchzuführen ist, mit den gleichen Pfeilrichtungen also und nur mit einer im Verhältnis $\frac{q_2}{q_1}$ veränderten Pfeillänge. Eine beliebige Stelle des Beugungsbilds erscheint deswegen nicht an die Stelle 1 gekoppelt, weil das veränderte r des Konstruktionskreises auch die Pfeilrichtungen verändert.

Zusammenfassung. Ein Gitter mit unsystematischen Teilungsfehlern liefert im Beugungsbild einen granulierten Untergrund, das Opaleszenzfeld, dessen hellste Stellen als unperiodische Gittergeister hervortreten. Jede Stelle des Opaleszenzfelds ist hinsichtlich ihrer Intensität mit allen übrigen gekoppelt. Merklich ist die Koppelung aber nur in einem Nachbargebiete vom doppelten Winkelabstand zweier Nebenminima und mit gewissen symmetrisch angeordneten entfernten Stellen. Das erstere Ergebnis bestimmt die Breite eines der unperiodischen Geister, das letztere deren regelmäßige Wiederkehr im Beugungsbilde.

Danzig, Technische Hochschule.

(Eingegangen 14. April 1926.)

Über Stabilitätsbedingungen und ihre Abhängigkeit von Steuerorganen und Energiespeichern.

Von Erich Friedländer.

Übersicht.

In Heft 2 dieser Zeitschrift behandelt H. Barkhausen die Frage, warum sich die für den Lichtbogen gültigen Stabilitätsbedingungen bei den Elektronenröhren umkehren. Im Zusammenhang mit diesen Erörterungen werden die Stabilitätsbedingungen der Systeme mit einem und zwei elektromagnetischen Energiespeichern in einer neuen Betrachtungsweise vorgeführt und gezeigt, wie man diese besonders leicht übersehen kann. Zugleich wird der Einfluß der Berücksichtigung sehr kleiner Zusatzspeicher auf die Stabilitätsbedingungen gegenüber ihrer Vernachlässigung beleuchtet. Schließlich wird gezeigt, daß die Entscheidung über die richtige Schaltungskombination, mit welcher ein Steuerorgan zur Schwingungserzeugung geeignet ist, stets auch von der vollständigen Form seiner Strom-Spannungscharakteristik abhängt. Elektronenröhre und Lichtbogen weisen gerade auch darin wesentliche Unterschiede auf, die ihr entgegengesetztes Verhalten hinsichtlich der Schwingungserzeugung auch ohne Berücksichtigung von Eigenkapazität bzw. Eigeninduktivität schon erklären.

Die Frage nach den Stabilitätsbedingungen elektrischer Systeme ist schon häufig[1]) angeschnitten worden, jedoch ist ein Kriterium, das nicht von Fall zu Fall erst auf seine Gültigkeit hin untersucht werden muß, meines Wissens bisher noch nicht klar formuliert worden. Wenn Stabilitätskriterien wie das Kaufmannsche erst nach Bedarf umgekehrt werden müssen, so ist das doch nur ein Zeichen dafür, daß es gar keine „Stabilitätskriterien“ sondern eben nur spezielle Bedingungen sind. Und doch ist es gar nicht schwer, wenigstens für Systeme mit nur einem einzigen elektromagnetischen Energiespeicher[2]), ein eindeutiges Kriterium anzugeben.

Stellen wir uns z. B. gemäß Fig. 1 eine Drossel L vor, die mit einem ganz beliebigen Widerstandssystem verkettet sei. Wir wissen, daß wenn man in ein solches System an irgendeiner Stelle eine konstante EMK einfügt und diese dann z. B. kurzschließt, daß sich dann

1) Über die einschlägige Literatur vgl. den in der Übersicht angezogenen Aufsatz: H. Barkhausen, Warum kehren sich die für den Lichtbogen gültigen Stabilitätsbedingungen bei den Elektronenröhren um? (Physik. Zeitschr. **27**, 43, 1926).

2) Es ist dabei zu beachten, daß auch mehrere unmittelbar parallel oder in Reihe geschaltete Kapazitäten oder Induktivitäten sich wie ein einziger, konzentriert anzunehmender Speicher verhalten.



Ausgleichsvorgänge abspielen, die nach einer Exponentialfunktion verlaufen müssen, und daß diese im Exponenten die Zeitkonstante des Energiespeichers mit seinen Schließungswiderständen enthält. Für den in Fig. 1 gezeichneten

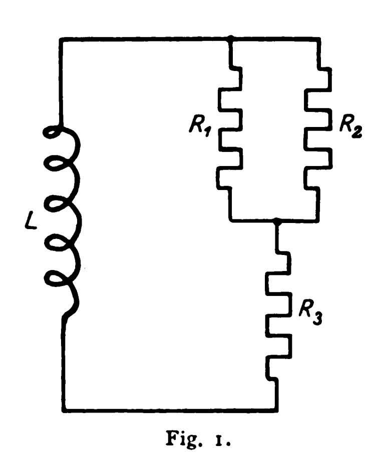


Fig. 1.

Fall ist diese Zeitkonstante gegeben durch die Größe $T = \frac{L}{R_{res}}$, wobei der resultierende Widerstand hier $R_{res} = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} + R_3$ wird. Die Exponentialfunktion der Ausgleichsströme bekommt dann bekanntlich die Form $i = J \cdot \varepsilon^{-\frac{t}{T}}$. Ein System ist aber nur dann stabil, wenn die nach einem Schaltvorgang oder einer beliebigen anderen noch so kleinen Gleichgewichtsstörung auftretenden Ausgleichsströme mit wachsender Zeit abklingen, d. h. also nur dann, wenn die resultierende Zeitkonstante des Energiespeichers positiv ist.

Diese Überlegung gestattet, alle Systeme mit nur einem Energiespeicher sofort hinsichtlich ihrer Stabilitätsbedingungen zu übersehen. Wir betrachten zum Beispiel den Lichtbogen. Nehmen wir zunächst an, der Lichtbogen selbst besitze keine Eigenschaft, die mit der einer Induktivität oder Kapazität zu vergleichen wäre. — Barkhausen hat nachgewiesen, daß das tatsächlich nicht richtig ist. Wir kommen auf die daraus folgenden Konsequenzen später noch zurück. — Dann ist die Gleichgewichtsbedingung bekanntlich nur formulierbar[1]), wenn der Schließungskreis des Lichtbogens irgendeinen anderen Energiespeicher enthält, denn nur dann kann die Zeitkonstante des Systems überhaupt einen von Null abweichenden Wert annehmen. Wir setzen zunächst den Fall einer Reihenschaltung des Lichtbogens mit einer Induktivität L und einem Ohmschen Widerstand R an einer konstanten Arbeitsspannung E voraus. Der Kreisstrom sei i. Fig. 2 zeigt in e die Charakteristik des Lichtbogens. $E - i \cdot R$ ist die Widerstandsgerade. Dann folgt aus $E = i \cdot R + e + L \cdot \frac{di}{dt}$ bekanntlich, daß P_1 und P_2 Gleichgewichtslagen des Systems darstellen, da in ihnen $L \cdot \frac{di}{dt} = 0$ werden muß. Setzen wir für e in der Nähe einer Gleichgewichtslage die Gleichung einer Geraden in der Form $e = e_0 + \frac{de}{di} i$ ein, so folgt aus $(E - e_0) = i\left(R + \frac{de}{di}\right)$ für diese Gleichgewichtslage, daß der Lichtbogen hier ersetzt werden kann durch eine konstante EMK e_0, der ein Ohmscher Widerstand von der Größe $\frac{de}{di} = Q$ vorgeschaltet ist. Q ist der „negative Widerstand" des Lichtbogens. Dieser kann nun, solange es sich nur um die Nachbarschaft einer Gleichgewichtslage handelt, für die Untersuchung der Stabilitätsverhältnisse eingesetzt werden wie jeder andere Widerstand im Schließungskreise der Fig. 1. Im vorliegenden Fall ergibt sich damit ohne weiteres die resultierende Zeitkonstante $T = \frac{L}{R + Q}$ nur dann positiv, wenn $R + Q > 0$, d. h. wenn $R > -\frac{de}{di}$ wird. Dieser stabile Fall entspricht dem Punkt P_2 in Fig. 2. Für P_1 dagegen ist $R < -\frac{de}{di}$, dieser Punkt wird also labil.

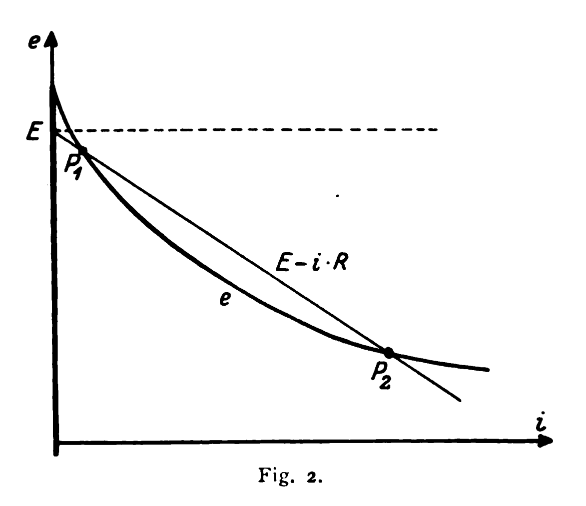


Fig. 2.

Wie gestalten sich nun die Verhältnisse, wenn wir entsprechend Fig. 3 demselben — hypothetischen — Lichtbogen aus Fig. 2 an Stelle

1) Vgl. z. B. Busch, „Stabilität, Labilität und Pendelungen in der Elektrotechnik" (Leipzig 1913), S. 9.

der Vordrossel eine Nebenkapazität C zuschalten? Man übersieht sofort, daß der resultierende Schließungswiderstand der Kapazität sich jetzt aus einer Parallelschaltung von Q und R zusammensetzt. Die Zeitkonstante heißt diesmal:

$$T = R_{\text{res}} \cdot C = \frac{R \cdot Q}{R + Q} \cdot C.$$

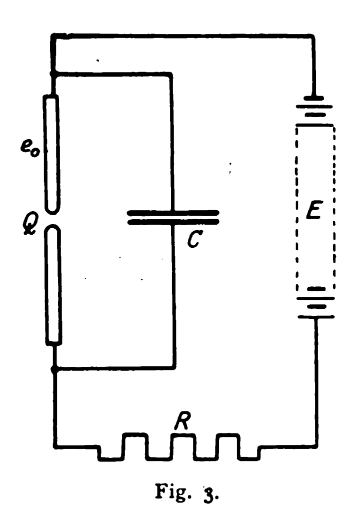


Fig. 3.

Daraus folgt, daß diesmal die Stabilitätsbedingung umgekehrt herauskommen muß. Denn da Q sowohl in P_1 wie in P_2 (Fig. 2) negativ ist, ist der Zähler des Widerstandsbruches jedenfalls negativ, der Bruch selbst also nur positiv, wenn auch der Nenner negativ wird. Dieser ist aber identisch mit dem Schließungswiderstand der Induktivität im ersten Fall und damit ist die Notwendigkeit, daß P_1 und P_2 ihre Stabilitätsverhältnisse gegenüber Kapazität bzw. Drossel miteinander vertauschen müssen, bereits bewiesen.

Schließen wir nun ein beliebiges Steuerorgan nur durch rein Ohmsche Widerstände, so wird für die Stabilitätsbedingungen entscheidend sein, ob sich das Organ wesentlich so verhält, als wäre ihm eine Induktivität vor- oder eine Kapazität nebengeschaltet. Barkhausen hat auf das charakteristisch unterschiedliche Verhalten von Lichtbogen und Elektronenröhre in dieser Hinsicht schon hingewiesen. Man erkennt aber, daß man allgemein zur Beurteilung der Stabilität einer Gleichgewichtslage nicht den Schließungswiderstand des Organes mit fallender Charakteristik sondern den des Energiespeichers suchen muß. Man kommt sonst nur bei wesentlich induktivem Eigenverhalten des Steuerorganes zu richtigen Ergebnissen[1]).

Auch bei Systemen mit zwei Energiespeichern kann man die Stabilitätsbedingungen in entsprechender Weise angeben wie beim Einspeichersystem.

Wir unterscheiden im folgenden zwei Arten von Schließungswiderständen bzw. Zeitkonstanten eines Energiespeichers im Zweispeichersystem, eine Gleichstromzeitkonstante (T^{-}) entsprechend dem Gleichstrom-Schließungswiderstand (Kondensatorwiderstand $= \infty$, Drosselwiderstand $= 0$) und eine Stoßstromzeitkonstante ($T^{|}$) entsprechend dem Widerstand gegen sprunghafte Änderungen (Kondensatorwiderstand $= 0$, Drosselwiderstand $= \infty$). Damit lauten die Sätze[1]):

Es werde die Differentialgleichung der Ausgleichsvorgänge eines Systems mit zwei Energiespeichern in der Form aufgestellt, daß der Koeffizient des zweiten Differentialquotienten nach der Zeit gleich 1 ist. Dann ist der Koeffizient des ersten Differentialquotienten nach der Zeit gleich der Summe der reziproken Stoßstromzeitkonstanten. Der Koeffizient der abhängigen Variablen selbst ist gleich dem reziproken Produkt der Stoßstromzeitkonstanten des beliebigen einen Speichers mal der Gleichstromzeitkonstanten des anderen.

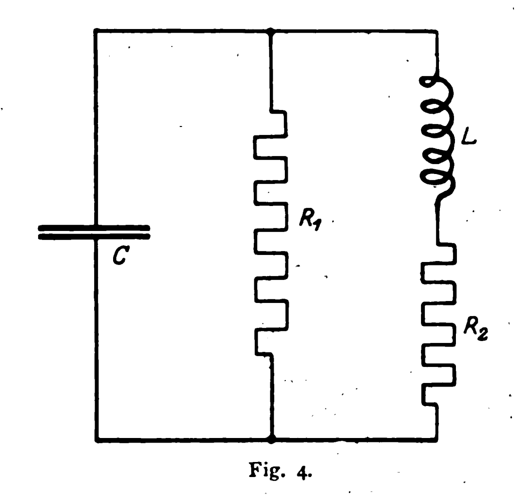


Fig. 4.

Diese Sätze mögen an demselben Beispiel erläutert werden, das wir im Barkhausenschen Aufsatz behandelt finden und dessen Schaltbild in Fig. 4 wiedergegeben ist. Die Differentialgleichung der Ausgleichsströme hat die Form:

$$\frac{d^2 i}{dt^2} + \alpha_1 \frac{di}{dt} + \alpha_0 \cdot i + 0.$$

1) In dieser Hinsicht scheint auch eine Ergänzung des § 25 in Barkhausens „Problem der Schwingungserzeugung" (Leipzig 1907), S. 53—56, erforderlich.

1) Herr Obering. Rinck zeigte mir, daß sich für ganz beliebige Zweispeichersysteme der Beweis für die Allgemeingültigkeit dieser Sätze streng führen läßt.

Darin ist α_1 die Summe der reziproken Stoßstromzeitkonstanten.

1. Drossel. Schließungswiderstand bei kurzgeschlossenem Kondensator ist R_2, die Stoßstromzeitkonstante ist demnach $T_D^{\prime} = \frac{L}{R_2}$.

2. Kondensator. Schließungswiderstand bei unterbrochener Drossel ist R_1, die Stoßstromzeitkonstante also $T_K^{\prime} = C \cdot R_1$.

Daraus

$$\alpha_1 = \frac{1}{T_D^{\prime}} + \frac{1}{T_K^{\prime}} = \frac{R_2}{L} + \frac{1}{C \cdot R_1}.$$

α_0 ist das Produkt aus

$$\frac{1}{T_D^{\prime}} \cdot \frac{1}{T_{\overline{K}}} \text{ oder } \frac{1}{T_{\overline{D}}} \cdot \frac{1}{T_K^{\prime}}.$$

$T_{\overline{K}}$ ergibt sich zu $C \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}$, $T_D^{\prime}$ war $\frac{L}{R_2}$, folglich

$$\alpha_0 = \frac{1 + \frac{R_2}{R_1}}{LC}$$

in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der üblichen Ableitung.

Ein besonders anschauliches Bild gibt diese Form der Sätze von Dämpfung und Eigenfrequenz des Systems. Die Bedingung der „Stabilität gegen Schwingungen" (nach Barkhausen) ist erfüllt, wenn $\frac{1}{T_K^{\prime}} + \frac{1}{T_D^{\prime}} > 0$, die der „Gleichstromstabilität", wenn $T_K^{\prime} \cdot T_{\overline{D}} = T_{\overline{K}} \cdot T_D^{\prime} > 0$ ist. Zugleich folgt für den Fall der ungedämpften Schwingung, es muß sein: $T_K^{\prime} + T_D^{\prime} = 0$ oder auch $T_{\overline{K}} + T_{\overline{D}} = 0$. Dann wird die Eigenfrequenz des Systems

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{T_K^{\prime}} \cdot \frac{1}{T_{\overline{D}}}} = \sqrt{\frac{1}{T_{\overline{K}}} \cdot \frac{1}{T_D^{\prime}}}.$$

Zur Beurteilung des Einflusses eines zu einem Einspeichersystem hinzukommenden zweiten Speichers auf die Stabilität einer Gleichgewichtslage ist die nachfolgende Form übersichtlicher. Schreibt man die Differentialgleichung der Ausgleichsströme:

$$\beta_2 \cdot \frac{d^2 i}{dt^2} + \beta_1 \frac{di}{dt} + i = 0,$$

so wird

$$\beta_2 = T_D^{\prime} \cdot T_{\overline{K}}, \quad \beta_1 = T_{\overline{D}} + T_{\overline{K}},$$

für das obige Beispiel also

$$\frac{L \cdot C}{1 + \frac{R_2}{R_1}} \cdot \frac{d^2 i}{dt^2} + \left(\frac{L}{R_1 + R_2} + C \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}\right) \cdot \frac{di}{dt} + i = 0.$$

In allen diesen Fällen sind die Stabilitätsbedingungen nur erfüllt, wenn alle Koeffizienten (α_0, α_1 bzw. β_1, β_2) positiv sind. Es ist hier interessant zu sehen, daß im Koeffizienten β_1 stets der Speicher mit der größeren Zeitkonstante, meist also auch der größere von beiden Speichern über das Vorzeichen entscheidet. Ist ein System ohne einen zweiten kleinen Speicher also labil, so kann der hinzukommende überhaupt nur dann die Labilität stören, wenn er so groß ist, daß seine Gleichstromzeitkonstante größer wird als die des bereits vorhandenen. Andererseits erkennt man aus der Form von β_2, daß ein winziger Speicher doch in der Lage ist, die Stabilität eines Systems zu stören, daß also jede Vernachlässigung noch so kleiner Speicher verhängnisvoll sein kann, wenn es auf die Kenntnis der Bedingungen für Stabilität ankommt[1]). Auch dies ist wesentlich entscheidend für den eigentümlich bedeutenden Einfluß der kleinen Eigenspeicher unserer Steuerorgane.

Die Stabilitätsbedingungen kann man aber nicht allein für die Verschiedenheit der Organe in ihrem Verhalten gegenüber Schwingungen verantwortlich machen. Der Verfasser hat schon an anderer Stelle[2]) ausführlich gezeigt, daß in jedem Falle, wo eine einzige nur mögliche oder erreichbare Gleichgewichtslage eines Systems gestört wird, periodische Vorgänge eintreten müssen, ganz gleich ob das System zu Eigenschwingungen fähig ist oder nicht. Das gilt für alle Systeme einschließlich der Einspeichersysteme. Demnach kommen Schwingungen allgemein ebensogut zustande, wenn die „Gleichstromstabilität" gestört ist, als wenn die Bedingung für „Stabilität gegen Schwingungen" in einer Gleichgewichtslage nicht erfüllt wird. Wie sich die Schwingungen ausbilden und ob sie praktisch brauchbar sind, d. h. ob sie stabil und einigermaßen sinusförmig und mit nahezu konstanter Frequenz von einem Steuerorgan erzeugt werden können, darüber entscheidet die Form seiner Strom-Spannungscharakteristik. Vor allem kann man bekanntlich aus einer Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten, folglich auch aus den Stabilitätsbedingungen etwaiger Gleichgewichtslagen nicht beurteilen, ob ein sich einstellender Schwingungszustand stabil wird oder nicht. Denn ein konstantes Dämpfungs-

1) Vgl. hierzu auch den Aufsatz von W. Dällenbach (Physik. Zeitschr. **27**, 101, 1926), der außer der Induktivität auch noch kapazitive Einflüsse in einer Entladungsstrecke neben einem äußeren Speicher berücksichtigt und so zu weiteren Einschränkungen der erzielbaren stabilen Gleichgewichtslagen kommt.

2) Friedländer, Kippschwingungen, insbesondere bei Elektronenröhren. Diss. Berlin 1926, vgl. auch Fachberichte auf der Jahresversammlung des VDE 1925 in Danzig. (Veröffentlichungen erscheinen im Archiv f. Elektrotechnik.)

glied — α_1 in unserer Differentialgleichung der Schwingungen — kann nur auf labil anwachsende Schwingungsamplitude, indifferentes Schwingungsgleichgewicht oder zur stabilen Gleichgewichtslage auspendelnde Schwingungen hindeuten. Stabile Schwingungen sind stets an das Vorhandensein einer gekrümmten Widerstandscharakteristik, d. h. an ein mit der Amplitude veränderliches Dämpfungsglied gebunden. Man kann die von Barkhausen[1]) für den Röhrensender speziell angegebenen Bedingungen für Stabilität der erzeugten Schwingungen in ganz allgemeiner Form auch so aussprechen: Die ungedämpften harmonischen Schwingungen der Zweispeichersysteme werden nur dann stabil, wenn das (aus der Summe der reziproken Stoßstromzeitkonstanten bestimmte) Dämpfungsglied mit wachsender Amplitude „im Mittel" abnimmt und null werden kann. Je nachdem wie groß die Amplitude dazu werden muß, unterscheiden wir dann bekanntlich Schwingungen erster, zweiter oder dritter Art[2]).

Diese grundsätzliche Bedingung macht allein aus der Charakteristik eines Steuerorganes eine prinzipielle Entscheidung darüber möglich, in welcher Schaltanordnung des Schwingungskreises ein solches Organ in der Lage ist, stabile, brauchbare Schwingungen zu erzeugen. Hier finden wir aber einen von Eigenkapazitäten und Eigeninduktivitäten ganz unabhängigen grundlegenden Unterschied zwischen Lichtbogen und Dynatron als Wechselstromerzeuger.

Betrachten wir zunächst noch einmal die Lichtbogencharakteristik in Fig. 2. Man kann sich vorstellen, daß bei Schwingungsvorgängen, die sich im Bereich zwischen P_1 und P_2 abspielen mögen, die mittlere Neigung der Charakteristik sich nur wenig ändern wird. Sobald wir aber sehr große Stromschwankungen vor uns haben, wird unter allen Umständen die mittlere Neigung der Charakteristik mit wachsender Amplitude nur kleiner werden können. Die Folgerung daraus lautet, daß der Lichtbogen nur dann stabile Schwingungen mit großer Amplitude erregen kann, wenn mit kleiner werdendem $|Q| = \left|\frac{de}{di}\right|_{\text{Mittel}}$ das Dämpfungsglied unserer Differentialgleichung zunimmt. Unter welchen Umständen das nur eintreten kann, ist sofort zu übersehen, wenn wir für einen Kreis bestehend aus Steuerorgan mit dem negativen Widerstand Q und Schwingungssystem einmal unter Parallelschaltung und einmal unter Reihenschaltung von Kapazität und Induktivität die Differentialgleichung aufstellen. Der Einfachheit halber vernachlässigen wir alle äußeren Widerstände. Dann ergibt sich für die Parallelschaltung:

$$\text{(Fig. 5):}\ \frac{d^2 i}{dt^2} + \frac{1}{CQ}\cdot\frac{di}{dt} + \frac{1}{LC}\cdot i = 0,$$

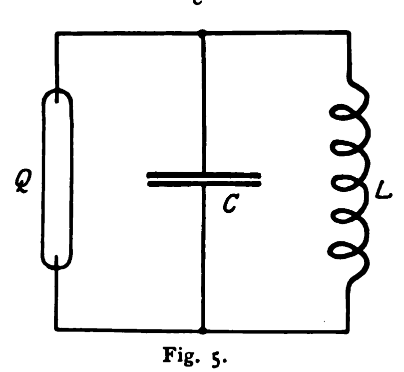


Fig. 5.

für die Reihenschaltung dagegen:

$$\text{(Fig. 6):}\ \frac{d^2 i}{dt^2} + \frac{Q}{L}\cdot\frac{di}{dt} + \frac{1}{LC}\cdot i = 0.$$

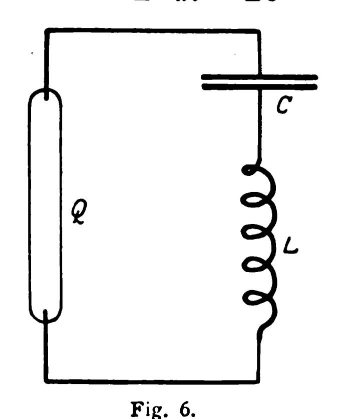


Fig. 6.

1) Barkhausen, Elektronenröhren, Bd. II, S. 94ff., 1925.

2) Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß eine solche Formulierung nur einen auf die qualitative Erfassung des Grundsätzlichen in den Vorgängen beschränkten Wert haben kann. Es ist an sich schon bei gekrümmter Charakteristik unmöglich, einen eintretenden Schwingungsvorgang durch eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung mit konstanten Koeffizienten richtig zu beschreiben. Die einer annähernden Rechnung solcher Art zugrunde zu legenden Begriffe, wie „mittlere Neigung" der Charakteristik (entsprechend der „mittleren Steilheit" der Charakteristik bei Elektronenröhren) haben wohl eine anschauliche Bedeutung, man kann sie aber im allgemeinen nicht der Charakteristik entnehmen, also auch nicht mit ihnen wirklich rechnen. Dies gilt insbesondere für die Schwingungen zweiter und dritter Art. Schließlich darf daran erinnert werden, daß beim Lichtbogen speziell von der Charakteristik meist nicht gesprochen werden kann und daß bei diesem die Stabilität der Schwingungen wesentlich auch von den Abkühlungsverhältnissen an den Elektroden, somit also von der Länge der bei Schwingungen zweiter und dritter Art auftretenden Strompausen u. a. mit abhängt. Vgl. hierzu unter anderem die bekannten Arbeiten Barkhausens (Problem der Schwingungserzeugung. Leipzig, S. Hirzel. 1907) und Wagners (Der Lichtbogen als Wechselstromerzeuger. Leipzig, S. Hirzel. 1910). Unabhängig davon behalten jedoch auch die hier erwähnten Voraussetzungen für stabile Schwingungen ihre Gültigkeit.

Man sieht jetzt, daß nur bei der Reihenschaltung der Bedingung genügt wird, daß bei abnehmendem $|Q|$ die Dämpfung größer wird. Hierin liegt der wohl einleuchtende Grund, warum man mit einem Lichtbogen große Schwingungsamplituden nur durch Reihenschaltung von Kapazität und Induktivität gemäß Fig. 6 erzielen kann.

Anders liegen dagegen die Verhältnisse beim Dynatron (vgl. Fig. 1 der Barkhausenschen Arbeit). Fig. 7 zeigt in e den Verlauf der

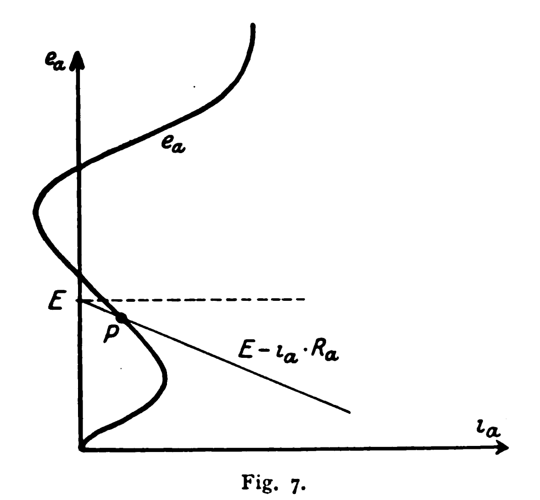


Fig. 7.

Spannung in Abhängigkeit des Stromes bei diesem. Es ist zweifelsohne nur im fallenden Teil der Charakteristik, also etwa um den Punkt P herum möglich, stabile Schwingungen zu erzeugen. Man sieht, daß aber die mittlere Neigung Q mit wachsender Amplitude zunimmt. Damit ist auch schon bewiesen, daß stabile Schwingungen mit großer Amplitude beim Dynatron nur nach der Schaltung der Fig. 5 entsprechend der zugehörigen Differentialgleichung, bei welcher Q im Nenner des Dämpfungsgliedes steht, möglich sind. So erklärt sich das unterschiedliche Verhalten von Lichtbogen und Dynatron als Schwingungserzeuger auch ohne Berücksichtigung ihrer Eigenspeicher.

Dagegen finden wir die von Barkhausen angegebene Begründung der Unterschiede aus der Vertauschung von Ursache und Wirkung auch in den Charakteristiken wieder bestätigt, wenn wir uns klarmachen, daß beim Lichtbogen der Strom eine willkürliche Veränderliche (Ursache) darstellt, der wir theoretisch beliebige Werte zwischen $-\infty$ und $+\infty$ erteilen können, während die Spannung vom Strom abhängig (Wirkung) und stets endlich begrenzt bleibt. Daraus folgt schon, daß der Widerstand des Lichtbogens für sehr große Ströme immer nach null konvergieren muß. Bei den Elektronenröhren dagegen ist uns umgekehrt die Spannung willkürlich in die Hand gegeben, jedoch ist der Strom von dieser abhängig und stets endlich begrenzt. Folglich muß der Widerstand der Elektronenröhren mit wachsender Spannung nach unendlich konvergieren. Auch diese Überlegung führt auf das gleiche Ergebnis hinsichtlich des Verhaltens von Lichtbogen und Elektronenröhre gegenüber Schwingungskreisen wie die erste.

Zusammenfassung.

1. Die Stabilitätsbedingung für Einspeichersysteme ist allgemein erfüllt, wenn der Schließungswiderstand des Speichers positiv ist.
2. Ist eine Gleichgewichtslage bei einem Einspeichersystem stabil, so kann die Stabilität durch einen beliebig kleinen hinzukommenden Speicher leicht gestört werden, während die Labilität der Gleichgewichtslage dadurch nicht gestört werden könnte.
3. Die Labilität einer Gleichgewichtslage hat für den Fall, daß keine stabile Gleichgewichtslage erreichbar oder möglich ist, unter allen Umständen Schwingungsvorgänge zur Folge. Sind — wie z. B. bei Einspeichersystemen immer — harmonische Schwingungen nicht möglich, so treten Kippschwingungen ein.
4. Bei gegebenem Schwingungssystem entscheidet die Charakteristik des Steuerorgans über Art und Stabilität entstehender Schwingungen. Wird wie beim Lichtbogen die mittlere Neigung der fallenden Charakteristik mit wachsender Amplitude kleiner, so führt nur eine Reihenschaltung, im umgekehrten Falle z. B. beim Dynatron nur eine Parallelschaltung von Kapazität und Induktivität auf stabile harmonische Schwingungen.

Berlin-Steglitz, 10. April 1926.

(Eingegangen 13. April 1926.)

Über die Dampfdruckkurve und die molekulare Verdampfungswärme des flüssigen Kohlenstoffes.

Von H. Herbst.

Die verschiedenen Ansichten über das Schmelzen und Verdampfen von Kohlenstoff[1]) veranlaßten mich auch einmal das Wort über den Gegenstand zu ergreifen:

Die grundlegende Beobachtung Lummers, daß sich die Temperatur des positiven Kraters

1) H. Alterthum, Zeitschr. f. Techn. Phys. 6, 540, 1925.



einer Kohlenbogenlampe bei Änderung des äußeren Luftdruckes ändert, und zwar mit zunehmendem Druck erhöht, ist von verschiedenen Seiten dahin ausgelegt worden, daß man es hier mit den „Siedepunkten" des flüssigen Kohlenstoffes (Graphites) bei den betreffenden Drucken zu tun habe. — Diese Auffassung würde zutreffen, wenn Lummer bei einem bestimmten Druck auch nur eine einzige bestimmte Temperatur gemessen hätte. Dies ist nun nicht der Fall. In folgendem seien unter anderem die Tabellen 32 und 33, die Lummer in seinen „Grundlagen, Zielen und Grenzen der Leuchttechnik" 1918 auf Seite 202 und 203 anführt, zum Abdruck gebracht und in beifolgender Figur mit graphisch eingezeichnet.

Tabelle I.
(20. Mai 1914.)

Druck in Atm.	Helligkeit	abs. Temp.
1	1	4200
2	1,8	4610
4	3,2	5140
6	4,3	5450
8	5,3	5700
10	6,2	5900
12	6,9	6050
14	7,6	6185
16	8,3	6310
18	8,9	6415
20	9,4	6500
22	9,9	6580
24	10,4	6660
26	10,9	6740

Tabelle II.
(22. Mai 1914.)

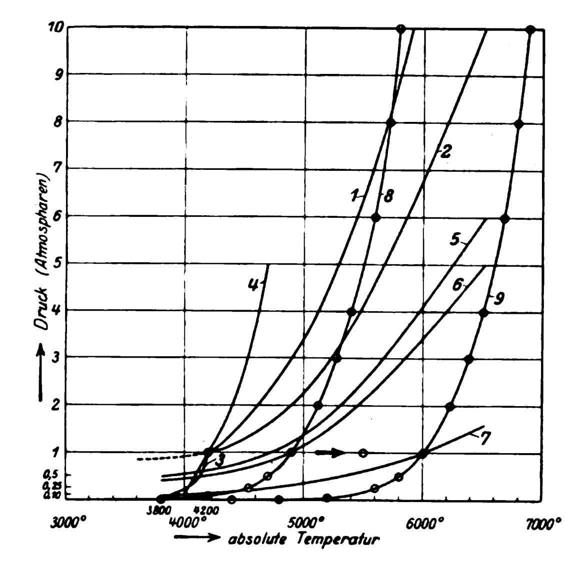
Druck in Atm.	Helligkeit	abs. Temp.
1	1	4200
2	2,5	4900
4	4,4	5470
6	6,0	5860
8	7,8	6210
10	9,5	6520
12	11,0	6760
14	12,7	7015
16	14,2	7230
18	15,6	7410
20	16,8	7560
22	18 0	7700

Tabelle III.

Druck in Atmosphären	Helligkeit	absolute Temperatur
1,0	1,0	4200
0,9	0,99	4190
0,8	0,975	4180
0,7	0,955	4165
0,6	0,925	4145
0,5	0,885	4120
0,4	0,835	4085
0,2	0,70	3985
0,1	0.59	3875

Aus den Tabellen I und II und der Figur Kurve 1 und 2 ersehen wir, daß Lummer für einen bestimmten äußeren Atmosphärendruck mehrere Temperaturwerte, je nach den Versuchsbedingungen gemessen hat. Die Kurven 1 und 2 sind mit imprägnierten „Salzkohlen" aufgenommen. Die Stromstärke für Kurve 1 betrug im Mittel 26 Amp., die für Kurve 2 dagegen 40 Amp. Wir ersehen daraus die außerordentliche Abhängigkeit der Temperatur von der Stromstärke!

Zwischen den Kurven 1 und 2 sind also eine ganze Reihe Zwischenkurven je nach den Versuchsbedingungen, insbesondere der Stromdichte, möglich. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß noch Kurven weiter links von Kurve 1 oder rechts von Kurve 2 liegen. Bei möglichst reinen nicht imprägnierten Homogenkohlen wird man die Kurven links von Kurve 1 erwarten müssen und in der Tat zeigt auch die Kurve 4 von Kohn und Guckel einen derartigen Verlauf. — Welche von dieser großen Schar von möglichen Kurven ist die Dampfdruckkurve des flüssigen Kohlenstoffes oder liegt die Dampfdruckkurve überhaupt anders? Während Lummer nun bei Drucken von 2, 3, 4 Atm. usw.



verschiedene Temperaturwerte feststellt, findet er bei 1 Atm. merkwürdigerweise nur einen Temperaturwert! Durch meinen an anderer Stelle veröffentlichten Versuch[1]) ist nun der Nachweis erbracht, daß auch in freier Luft also bei gewöhnlichem Atmosphärendruck je nach der Strombelastung (Stromstärke und Spannung) verschiedene Temperaturen des positiven Kraters möglich sind.

Betrachten wir uns die Kurve 3 für Drucke unterhalb 1 Atm., so fällt einem sofort der Knick auf, den die Kurve 3 mit der Kurve 2 bei 1 Atm. Druck bildet. Die Kurve 2 müßte ja eigentlich wie gestrichelt angedeutet ist, unterhalb 1 Atm. Druck weiter laufen; statt dessen fällt sie so schnell in der Kurve 3 ab. Worauf beruht das? Bei der Aufnahme von Dampfdruckkurven einer ganzen Reihe von orga-

1) H. Herbst, Zeitschr. f. Phys. 1926. „Über die Steigerung der Flächenhelligkeit des positiven Kraters der frei in Luft brennenden Bogenlampe."

nischen Stoffen, die meist einen hohen Kohlenstoffgehalt über 80 Proz. hatten, habe ich niemals bei dem Druck von 1 Atm. einen derartigen Knickpunkt beobachten können. Ich kann mir nun nicht denken, wenn ich von einer Kohlenstoffverbindung mit einem hohen Prozentgehalt an Kohlenstoff auf den reinen Kohlenstoff extrapoliere, daß sich die Eigenschaften des reinen Kohlenstoffes so stark ändern sollten, daß sie zu derartigen Unregelmäßigkeiten, wie den Knick der „vermeintlichen" Dampfdruckkurve, Veranlassung geben könnten. — Die Kurven 1, 2, 3, 4, stellen daher höchstwahrscheinlich nicht die Dampfdruckkurve des flüssigen Kohlenstoffes dar. Der Verlauf der Kurve 3 insbesondere erklärt sich aus anderen experimentellen Ursachen, wie Stromstärke, Spannung usw.

Bisher wurde von verschiedenen Seiten angenommen, daß die Temperatur von etwa 4200° des positiven Kraters der unter normaler Belastung frei in Luft brennenden Kohlenbogenlampe der „Siedetemperatur" der Kohle entspricht und annähernd konstant ist, und daß durch noch so große Stromüberlastung seine Temperatur und damit seine Flächenhelligkeit über eine gewisse Höhe nicht gesteigert werden kann. — Ferner nahm man an, daß unter normalen Verhältnissen mit zunehmender Stromstärke die Größe des Kraters wächst, während sich die Flächenhelligkeit nicht ändert. — Die obige Auffassung trifft nun, wie ich an anderer Stelle[1]) zeigen konnte, nicht ganz zu. Vielmehr konnte ich bereits 1915 unter Verwendung von Dochtkohlen feststellen, daß die Temperatur des positiven Kraters in hohem Maße von der Stromstärke bzw. Spannung abhängig ist und mit ihr wächst. So konnte ich in freier Luft, also unter gewöhnlichem Atmosphärendruck, Temperaturen von 5500 und 6000 absolut erreichen.

Auch Lummer ist es bekannt gewesen, daß bei den sogenannten „Salzkohlen" (Kohlen, insbesondere Dochtkohlen, die mit Salzen imprägniert sind) der positive Krater eine bei jedem Druck um so höhere Flächenhelligkeit und damit Temperatur annimmt, je größer die benutzte Stromstärke bzw. Spannung ist. Vergleiche Lummer, „Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik" 1918, S. 204.

Im Gegensatz zu den imprägnierten Kohlen sollen nun die reinen Homogenkohlen nur einen einzigen konstanten „Siedepunkt" bei Atmosphärendruck bei 4200° haben. Das stimmt nicht. Auch die nicht imprägnierten relativ reinen Kohlen (Homogenkohlen) zeigen mit wachsender Stromstärke bzw. Spannung eine steigende Temperatur des positiven Kraters[1]); nur tritt hier keine so starke Steigerung wie bei den imprägnierten Dochtkohlen ein, weil infolge der schlechteren Leitfähigkeit des Bogens bei reinen Kohlen nur eine relativ kleine Strommenge pro mm² durch die Kohlen zu bekommen ist und damit nur eine relativ kleine Stromdichte zu erreichen ist. Ferner ist zu berücksichtigen, daß der Lichtbogen infolge der geringen Leitfähigkeit des reinen Kohlenstoffdampfes eine kleine Leitfähigkeit hat, daher verteilt sich auch im Lichtbogen die Energie über eine größere Querschnittsfläche.

Die höheren bei den imprägnierten Dochtkohlen erreichbaren Temperaturen beruhen also zum größten Teil auf der besseren Stromleitfähigkeit des erhitzten imprägnierten Dochtes und damit der größeren erreichbaren Stromdichte und ferner auf der besseren Leitfähigkeit des Bogens bezüglich der Luftstrecke des Bogens, bedingt durch die Salzdämpfe!

Der schnelle Abfall der Kurve 3 bei Verminderung des Druckes unter 1 Atm., also im Vakuum wird mit dadurch bedingt, daß sich die Leitfähigkeit der Luftstrecke bei Vermindern des Druckes ändert. Ferner hat der in einem Vakuum verdampfende Kohlenstoff eine ganz andere Konzentration, wodurch auch wieder die Leitfähigkeit der Bogenstrecke sich ändert; besonders eben bei relativ reinen Homogenkohlen. Bei imprägnierten Kohlen dürfte der Abfall auch nicht so stark sein. — Auch muß die Kurve fortlaufend aufgenommen werden, bei gleicher Stromstärke, ausgehend vom niedrigsten bis zum höchsten Druck. Dann tritt der Knick auch nicht so scharf auf.

Die bei einer Bogenlampe erreichbare Temperatur des positiven Kraters hängt also ab von der Spannung und von der Stromdichte, die ihrerseits bedingt ist durch die Art der Kohlen, ihre Leitfähigkeit und Imprägnierung, ferner von der Leitfähigkeit des Bogens bezüglich der Luftstrecke des Bogens, der Bogenlänge, dem Luftdruck und dergl. — Je nach den angewandten Versuchsbedingungen lassen sich also bei jedem beliebigen Druck verschiedene Temperaturen des positiven Kraters erreichen. Wir erhalten also je nach den Versuchsbedingungen eine große Schar von Kurven. Da also der Temperaturwert des positiven Kraters durch eine ganze Reihe anderer Faktoren bedingt ist, so kann man keine der Kurven als die „Siedepunktskurve" des flüssigen Kohlenstoffes ansprechen! Um die Dampfdruck-

1) Vgl. auch W. Mathiesen, Untersuchungen über den Lichtbogen 1921, S. 77.

1) Vgl. auch W. Mathiesen, Untersuchungen über den Lichtbogen 1921, S. 77.



kurve des flüssigen Kohlenstoffes zu finden, müssen wir andere Wege einschlagen:

Zunächst ist einmal erforderlich, den genauen Schmelzpunkt des Kohlenstoffes (Graphites) zu bestimmen. Dieser liegt durch eine Reihe von Arbeiten schon einigermaßen fest. Es wurden folgende Werte gefunden[1]):

Beobachter	Schmelzpunkt des Kohlenstoffes (Graphites) absolute Temperatur
Lummer	3900°
Ryschkewitsch	3800° +— 100°
Pirani u. Alterthum u. Fehse	3760° +— 65°
Pirani u. Alterthum	3660°
Ryschkewitsch	3900°
	Mittel: 3804° +— 100°

Im Mittel ergibt sich also für den Schmelzpunkt des Kohlenstoffes eine absolute Temperatur von 3804° +— 100°. — Lummer hat bei 0,2 Atm. Druck entsprechend 3983° den flüssigen nicht siedenden Kohlenstoff bereits beobachtet, so daß der Schmelzpunkt noch etwas tiefer liegt, daher kann der Mittelwert wohl etwa zutreffen. Für den Schmelzpunkt von Graphitstäben in Wasserstoffatmosphäre fanden Alterthum, Fehse, Pirani[2]) neuerdings 3685° und 3825° absolute Temperatur. Da sich erfahrungsgemäß der Schmelzpunkt mit dem Druck nur sehr wenig ändert, können wir, wenn wir das Schmelzen, also den flüssigen nicht siedenden Kohlenstoff bei verschiedenen Drucken, also verschiedenen Temperaturen beobachten, feststellen bis zu welcher höchsten Temperatur die flüssige nicht siedende Phase auftritt. Der Siedepunkt liegt dann noch höher. — Ich habe in freier Luft bei gewöhnlichem Atmosphärendruck die flüssige nicht siedende Phase beobachtet zwischen Temperaturen von 4300 bis etwa 4700° absoluter Temperatur. Lummer hat das nicht siedende Schmelzen beobachtet bei Drucken zwischen 0,2 bis 2,0 Atm. entsprechend einer Temperatur nach Tabelle III und II von 3958 bis 4900°. — Der „Siedepunkt" des flüssigen Kohlenstoffes bei 1 Atm. Druck liegt also sicher höher als 4700°, weil eben bei 4700° noch kein „Sieden" beobachtet worden ist, sondern nur nicht siedende Flüssigkeit. — Die durch den Punkt 4700°/1 Atm. gezeichnete Kurve 5 (Tabelle V) dürfte etwa die maximal mögliche Dampfdruckkurve darstellen, in der fraglichen Annahme, daß die Kurve ähnlich der Kurve 2 verläuft. — Unter Berücksichtigung der Lummerschen Schmelzbeobachtung von 4900° ergibt sich Kurve 6 (Tabelle VI). — Beobachtet man die nicht siedende flüssige Schmelze bei noch höheren Temperaturen als 4900°, so liegt eben der Siedepunkt bei 1 Atm. Druck noch höher, die Dampfdruckkurve verläuft also noch niedriger.

1) Zeitschr. f. Techn. Phys. 6, 541—542, 1925.
2) Alterthum, Fehse, Pirani, Zeitschr. f. Elektrochemie 1925, S. 313.

Fajans[1]) nimmt an, daß die zu den höchsten erreichbaren Temperaturen gehörigen Drucke den Dampfdrucken des Kohlenstoffes entsprechen. — Wenn dieser Satz richtig ist, so wäre, da ich bei meinem Versuch bei 1 Atm. Druck 5500 und 6000° erreicht habe als Siedepunkt des flüssigen Kohlenstoffes bei Atmosphärendruck im höchsten Falle eine Temperatur von etwa 6000° anzusprechen. — Kurve 7 (Tabelle VII) gibt dies wieder. Kurve 7 stellt also die zurzeit äußerste Grenze dar. — Kurve 5 bis 7 sind in der fraglichen Annahme gezeichnet, daß der Dampfdruck des flüssigen Kohlenstoffes ähnlich der Kurve 2 verläuft. Nun entspricht aber die Kurve 2 durchaus nicht der Dampfdruckkurve des Kohlenstoffes, wie wir gesehen haben, sondern ihre Form ist mit durch verschiedene andere Faktoren bedingt. Ich halte es daher für viel wahrscheinlicher, daß der Dampfdruck des flüssigen Kohlenstoffes ähnlich der Dampfdruckkurve der organischen Stoffe verläuft, etwa wie Kurve 8 andeutet.

Die Kurve 8 (Tabelle VIII) habe ich aus dem Siedepunkt von 4900° bei 1 Atm. berechnet in der berechtigten Annahme, daß sich der Dampfdruck ähnlich ändert wie bei hochsiedenden organischen Verbindungen. Die Kurvenform hat also eine große Wahrscheinlichkeit für sich. Ergeben die weiteren Beobachtungen, daß der Siedepunkt bei 1 Atm. noch höher liegt, so wandert die Kurve 8 in der Pfeilrichtung nach rechts.

Die Kurve 9 (Tabelle IX) habe ich aus dem angenommenen Siedepunkt von etwa 6000° bei 1 Atm. berechnet, dem höchsten Temperaturpunkt, den ich bei 1 Atm. beobachtet habe; auch in der Annahme, daß sich der Dampfdruck ähnlich ändert wie bei hochsiedenden organischen Verbindungen. — Die Kurve 9 stellt nach den bisherigen Beobachtungen die äußerste Grenze dar.

Berechnet man die molekulare Verdampfungswärme λ des flüssigen Kohlenstoffes nach der Formel Nernst, Theoretische Chemie 1913, S. 61:

$$\lambda = \frac{1{,}985 \cdot 2{,}303 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{p_2}{p_1} \text{ (cal)},$$

1) Fajans, Zeitschr. f. Phys. 1, 101, 1920. Ber. der Dt. chem. Ges. 53, 643, 1920; 55, 2826, 1922.

so ergibt sich für die Kurve 8:

$$\frac{\begin{array}{l} p_2 = 8 \text{ Atm.} \\ T_2 = 5720^0 \end{array}}{\begin{array}{l} p_1 = 1 \text{ Atm.} \\ T_1 = 4900^0 \end{array}}$$

Daraus berechnet sich für $\lambda = 141$ Kalorien.
Für Kurve 9 ergibt sich:

$$\frac{\begin{array}{l} p_2 = 8 \text{ Atm.} \\ T_2 = 6800^0 \end{array}}{\begin{array}{l} p_1 = 1 \text{ Atm.} \\ T_1 = 6000_0 \end{array}}$$

Daraus berechnet sich für $\lambda = 211$ Kalorien.

Die molekulare Verdampfungswärme λ liegt also sicher zwischen 141 und 211 Kalorien. — Bisher wurde von Wertenstein und Jedrzejewski[1]) durch direkte Messung der Gewichtsabnahme pro Oberflächeneinheit und Zeiteinheit und der gebrauchten Wärme für die Sublimationswärme des festen Kohlenstoffes ein Wert von 216 Kalorien gefunden. Rechnet man ca. 10 Kalorien für die Schmelzwärme ab, so bleiben 206 Kalorien für die Verdampfungswärme des flüssigen Kohlenstoffes. — Dieser Wert würde mit dem Wert aus der Kurve 9 von 211 Kalorien gut übereinstimmen. Wenn der Wert von Wertenstein also richtig ist, müßte ich daraus schließen, daß der Siedepunkt des flüssigen Kohlenstoffes bei etwa 6000° liegt, mein höchster Temperaturwert bei 1 Atm. war genau 5960° absolut, entsprechend einem Wert für die molekulare Verdampfungswärme von $\lambda = 208$ Kalorien. Dafür würden auch die Abbrand- bzw. Verdampfungseigenschaften der Kohle sprechen. Bei Kurve 9 hat der Kohlenstoff bei 4200° nur noch einen Dampfdruck von etwa 0,001 Atm. = 0,8 mm Hg und das kann etwa stimmen, während nach Kurve 8 der Dampfdruck bei 4200° noch 0,1 Atm. = 76 mm Hg beträgt, was mir noch zu hoch erscheint. Die Kurve 9 hat also zurzeit die größte Wahrscheinlichkeit für sich.

Die aus den von Kohn und Guckel und Ryschkewitsch beobachteten Bogenlampendruckkurven berechneten Werte für die Verdampfungswärme von 132,9 bzw. 92 Kalorien sind nicht einwandfrei, weil die Bogenlampendruckkurven keine reinen Siedepunktskurven sind!

Wie erklären sich die Forscher, die annehmen, daß die Temperatur des positiven Kraters von ca. 4200° abs. bei Atmosphärendruck dem Siedepunkt des flüssigen Kohlenstoffes entspricht, die Tatsache, daß der flüssige noch nicht siedende Kohlenstoff in freier Luft bis zu einer Temperatur von 4700 ja 4900° sicher beobachtet worden ist? Von einem „Siedeverzug" kann hier natürlich gar keine Rede sein, da man das Sieden überhaupt noch nicht beobachtet hat.

Über den Unterschied in der Kohn u. Guckelschen und Ryschkewitschschen Bogenlampendruckkurve braucht man sich überhaupt nicht zu wundern, denn ich habe ja dargelegt, daß man je nach den Versuchsbedingungen unendlich viele verschiedene Bogenlampendruckkurven erhalten kann. — Die Ryschkewitschsche Kurve liegt z. B. zwischen Kurve 1 und 4.

In folgendem sind die Tabellen IV bis IX zusammengestellt (S. 371).

Es liegt jedenfalls heute klar auf der Hand, daß die Brenntemperaturen der Bogenlampe bei verschiedenen Drucken nicht die „Siedepunkte" des flüssigen Kohlenstoffes darstellen, sondern willkürliche „Verdunstungspunkte", die durch allerlei andere Faktoren mit bedingt sind. — Es wäre aber wünschenswert, wenn einmal vom kleinsten bis zum höchsten Druck durchlaufende Messungen gemacht würden; wobei bei jedem Druck die Spannung, die Stromstärke und damit die Stromdichte, Bogenlänge, Kohlenstärke usw. weitgehend variiert werden, sowohl bei Homogenkohlen als auch bei imprägnierten Kohlen insbesondere Dochtkohlen. — Zu berücksichtigen ist bei allen Versuchen die Kohlensorte, ihr Aschengehalt, Salzgehalt und die Zusammensetzung der Kohlensubstanz, die oft auch nicht ganz rein ist, sondern geringe Mengen Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff gebunden enthalten kann, je nach dem Ausgangsmaterial, aus dem die Kohle hergestellt wurde. — Dadurch erklären sich auch die relativ großen Unterschiede im Schmelzpunkt, die verschiedene Forscher finden. — Dabei entsprechen die höchsten Werte dem Schmelzpunkt des reinsten Kohlenstoffes.

Dabei muß bei jeder Messung der Zustand des Kraters und Bogens festgestellt werden und besonders darauf geachtet werden, ob man ein wirkliches „Sieden" beobachten kann!

Die beim Schmelzprozeß beobachteten „Waben" entstehen beim Verkohlungsprozeß aus dem Teer, der als Bindemittel bei der Fabrikation der Kohlen zugesetzt wird. Nach meinen Beobachtungen neigen organische Substanzen, wie Teer und dergleichen, beim Verkohlen zu derartigen Wabenbildungen. — Um eine maximale Ökonomie der Bogenlampe bei größter Flächenhelligkeit zu erreichen, muß in den Kohlen und in dem Bogen die Energie auf einen möglichst kleinen Raumquerschnitt konzentriert werden.

Die Temperatur, die der positive Krater der in freier Luft brennenden Bogenlampe zeigt,

1) Wertenstein u. Jedrzejewski, C. R. 177, 316, 1923.

Tabelle IV.
(Kurve 4.)

Druck in Atmosphären	absolute Temperatur
5	4700°
2	4400
1	4200
0,5	4080
0,25	4030
0,1	4000
0,06	3990

Tabelle V.
(Kurve 5.)

Druck in Atmosphären	absolute Temperatur
6	6520°
4,85	6210
3,65	5860
2,4	5470
1,2	4900
1,0	4700
0,6	4200
0,5	3800

Tabelle VI.
(Kurve 6.)

Druck in Atmosphären	absolute Temperatur
5	6520°
4	6200
3	5860
2	5470
1	4900
0,5	4200
0,4	3800

Tabelle VII.
(Kurve 7.)

Druck in Atmosphären	absolute Temperatur
1,6	6520°
1,25	6210
0,0	6000
0,6	5470
0,3	4900
0,15	4200
0,1	3800

Tabelle VIII.
(Kurve 8.) (Maximum.) Dampfdruckkurve des flüssigen Kohlenstoffes.

Druck in Atmosphären	absolute Temperatur
10	5800°
8	5720
6	5600
4	5400
3	5280
2,5	5200
2	5120
1	4900
0,5	4700
0,25	4540
0,1	4200
0,05	4000
0,025	3800

Tabelle IX.
(Kurve 9.) Wahrscheinlichste Dampfdruckkurve des flüssigen Kohlenstoffes.

Druck in Atmosphären	absolute Temperatur
10	6880°
8	6800
6	6680
4	6500
3	6389
2,5	6300
2	6220
1	6000
0,5	5800
0.25	5600
0,11	5400
0,05	5200
0,025	5000
0.012	4800
0,005	4600
0,0025	4400
0,0011	4200
0,0005	4000
0,0002	3800

ist keine „Normaltemperatur“, sondern von verschiedenen Faktoren, wie Stromstärke, Spannung, Kohlesorte usw. abhängig. Man kann daher die Temperatur der frei in Luft brennenden Bogenlampe nicht so ohne weiteres als Fixpunkt für irgendwelche Lichtmessungen annehmen.

Die Ansicht, daß es in freier Luft nicht möglich sei den Kohlenstoff über seine „Normaltemperatur“ von 4200° zu erhitzen ist nicht richtig. Es ist möglich, den positiven Krater in freier Luft bis auf 6000° absol. — den wahrscheinlichen Siedepunkt des flüssigen Kohlenstoffes — zu erhitzen. Ob man in praxi aber die Bogenlampe bei 6000° brennen kann ist fraglich, weil die Abbrandgeschwindigkeit der Kohlen dann sehr groß wird. — Interessant wäre auch festzustellen, ob man die Temperatur des positiven Kraters der frei in Luft brennenden Bogenlampe noch über 6000° absol. hinaussteigern kann?

(Eingegangen 8. April 1926.)

Zur Verteilung radioaktiver Stoffe in der freien Luft.

Von Wilhelm Schmidt.

Ableitung der Formel.

V. F. Heß und der Verfasser hatten gemeinsam vor acht Jahren die senkrechte Verteilung der radioaktiven Gase in der freien Luft, wie sie sich unter dem Spiel des Austausches und der Konvektionsströmungen einstellt, theoretisch abzuleiten versucht[1]). Da indes damals die Kenntnisse über die Regsamkeit des Austausches, insbesondere über deren Abhängigkeit von der Höhe, noch gering waren, mußten wir uns damit begnügen, für die entsprechende Beizahl A je einen großen und einen kleinen Wert einzusetzen, diesen aber jedesmal über die Höhen konstant anzunehmen. Neuerdings kam man aber von zwei verschiedenen Seiten, von der beobachteten senkrechten Verteilung der Windgeschwindigkeit einerseits, von einer Übertragung der für Rohrströmung gefundenen Gesetze anderseits, zu brauchbaren Angaben über die Abhängigkeit des A von der Höhe z über dem Boden. Diese gestatten nun, die Aufgabe schärfer und eingehender zu lösen.

Die Bezeichnungen werden im allgemeinen von den angeführten Stellen herübergenommen: S eine mit der Masse der Luft verknüpfte Größe (z. B. Emanationsmenge), s Gehalt der Masseneinheit Luft an S (Emanationsgehalt); die Schichtung sei durchaus wagrecht, ebenso auch jede Strömungslinie der ausgeglichenen, von den Konvektionswirbeln absehenden Strömung; dann läßt sich die Wirkung des Austausches, analog einer vielfach gesteigerten Diffusion, darstellen

1) Über die Verteilung radioaktiver Gase in der freien Atmosphäre. Physik. Zeitschr. **19**, 109, 1918; vgl. hier und für das folgende: W. Schmidt, Der Massenaustausch in freier Luft usw., Hamburg 1925.

durch den sekundlichen Fluß an S quer durch 1 qcm wagrechter Fläche (Emanationsfluß):

$$\mathfrak{S} = -A \cdot ds/dz. \qquad (1)$$

Für A, die „Größe des Austausches", hat man nun nach den erwähnten Quellen im Mittel eine Funktion der Höhe einzusetzen der Gestalt

$$A = A_1 \cdot z^{\frac{\beta-1}{\beta}} = A_1 \cdot z^{6/7}.$$

Dieser Exponent dürfte der geeignetste sein; aus Mittelwerten der Windgeschwindigkeit hat man einen nur wenig verschiedenen abgeleitet als aus Augenblickswerten. A_1 ist der Austausch in der Höhe $z = 1$, also, wenn wir alles in absoluten Einheiten angeben, in 1 cm über dem Boden.

Man gehe nun von einer Luftschichte zwischen den Höhen z und $z + \Delta z$ aus, denke sich in ihr ein senkrechtes Säulchen vom Querschnitt 1 abgegrenzt. Zufolge der Austauschströme wächst ihm in der Zeit dt die Emanationsmenge zu:

$$dS_1 = -\mathfrak{S}' \cdot \Delta z = (A' \cdot s' + A \cdot s'') \cdot \Delta z \cdot dt$$

(durch Striche die Ableitungen nach z bezeichnet).

Im gleichen Zeitraum verschwindet aber von der in dem Säulchen enthaltenen Emanationsmenge $s \cdot \varrho \cdot \Delta z$ (ϱ = Luftdichte) durch radioaktiven Zerfall der Betrag:

$$dS_2 = -s \cdot \varrho \cdot \lambda \cdot \Delta z \,.\, dt$$

(λ die Zerfallskonstante).

Die gesamte Änderung des Emanationsgehaltes in der Säule, die Summe der beiden errechneten Beträge, wird bei erreichtem Gleichgewichtszustand gleich Null, woraus folgt:

$$A' \cdot s' + A \cdot s'' - \varrho \cdot \lambda \cdot s = 0,$$

und setzt man die besondere Funktion für A ein, ergibt sich:

$$\tfrac{6}{7} \cdot A_1 \cdot z^{-1/7} \cdot s' + A_1 \cdot z^{6/7} \cdot s'' - \varrho \cdot \lambda \cdot s = 0. \qquad (2a)$$

Es wäre nun für bestimmte Werte von A, ϱ und λ das Integral dieser Gleichung zu finden.

Herrn Dr. Anton Huber, Assistenten an der Hochschule für Bodenkultur, verdanke ich folgenden Weg zur Lösung der allgemeinen Gleichung:

$$s'' + \frac{\beta - 1}{\beta} \cdot \frac{1}{z} \cdot s' - a \cdot z^{\frac{1-\beta}{\beta}} \cdot s = 0, \qquad (2b)$$

β eine ganze Zahl, in unserem Fall $= 7$, $a = \varrho \cdot \lambda / A_1$.

Durch Einführen einer neuen Variablen

$$x = \beta \cdot z^{\frac{1}{\beta}}$$

gewinnt sie die Gestalt:

$$s'' - c^2 \cdot x^{\beta - 1} \cdot s = 0, \qquad (3)$$

wobei nun die Ableitung nach x zu nehmen ist und der immer positive Faktor $c^2 = a \cdot \beta^{1-\beta}$. Die Lösung von (3) setzt man an in der Form:

$$s = \int e^{-p \cdot X} \cdot P \cdot dp, \qquad (4)$$

worin P und X als Funktionen von p bzw. x noch zu bestimmen und die Integrationsgrenzen geeignet zu wählen sind.

Einsetzen in (3) liefert:

$$\left.\begin{aligned} &\int e^{-p \cdot X} \cdot [p^2 \cdot (X')^2 - c^2 \cdot x^{\beta-1}] \cdot P \cdot dp - \\ &\quad - \int p \cdot e^{-p \cdot X} \cdot P \cdot X'' \cdot dp = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Nun wird X so bestimmt, daß $(X')^2 = c^2 \cdot x^{\beta-1}$, also $X = \frac{2 \cdot c}{\beta - 1} \cdot x^{\frac{\beta-1}{2}}$. Multipliziert man (5) mit

$$X / (c^2 \cdot x^{\beta-1}) = 2x^{-\frac{\beta-3}{2}} \cdot (\beta + 1)$$

so wird:

$$\int e^{-p \cdot X} \cdot (p^2 - 1) \cdot P \cdot dp \cdot X - $$
$$- \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \cdot \int p \cdot e^{-p \cdot X} \cdot P \cdot dp = 0$$

und nach partieller Integration des ersten Teiles:

$$\left.\begin{aligned} &- |e^{-p \cdot X} \cdot (p^2 - 1) \cdot P| + \\ &+ \int e^{-p \cdot X} \cdot \frac{d}{dp} [(p^2 - 1) \cdot P] \, dp - \\ &- \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \cdot \int e^{-p \cdot X} \cdot P \cdot p \cdot dp = 0, \end{aligned}\right| \qquad (6)$$

wobei im ersten Glied die noch unbekannten Grenzen einzusetzen wären. Nun bestimmt man P so, daß die letzten beiden Glieder, die man in ein Integral zusammenziehen kann, verschwinden. Das liefert die Bedingung:

$$\frac{d}{dp} [(p^2 - 1) \cdot P] = \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \cdot P \cdot p$$

oder

$$\frac{\frac{d}{dp} [(p^2 - 1) \cdot P]}{(p^2 - 1) \cdot P} = \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \cdot \frac{p}{p^2 - 1},$$

also:

$$\lg [(p^2 - 1) \cdot P] = \frac{\beta - 1}{2(\beta + 1)} \lg (p^2 - 1) + m,$$

woraus:

$$P = m \cdot (p^2 - 1)^{-\frac{\beta + 3}{2(\beta + 1)}}. \qquad (7)$$

Damit nun in (6) die ganze linke Seite verschwinde, wählen wir die Grenzen der Integration so, daß:

$$|e^{-p \cdot X} \cdot (p^2 - 1) \cdot P| =$$
$$= m \cdot e^{-p \cdot X} \cdot (p^2 - 1)^{-\frac{\beta - 1}{2(\beta + 1)}} \Big| = 0$$

wird.

Da der Bruch im Exponenten des Klammerausdruckes positiv ist, ergeben sich als Grenzen $p = +1, -1, \infty$.

Dies, X und P in den Ansatz (4) eingesetzt, liefert zwei unabhängige partikuläre Integrale, das erste:

$$s_1 = \int_1^\infty e^{-p \cdot X} \cdot (p^2 - 1)^{-\frac{\beta+3}{2(\beta+1)}} \cdot dp;$$

das zweite, s_2, unterscheidet sich nur durch die Grenzen, -1 und $+1$.

Das allgemeine Integral wird:

$$s = B \cdot s_1 + C \cdot s_2. \tag{8}$$

Nunmehr sind die physikalischen Randbedingungen zu erfüllen: es soll z. B. der Emanationsgehalt in den einzelnen Höhen ausgedrückt werden in Bruchteilen desjenigen in der Höhe 1, woraus:

$$s(1) = B \cdot s_1(1) + C \cdot s_2(1) = 1.$$

Da nun der Klammerausdruck $(p^2 - 1)$ im ganzen Bereich zwischen den Grenzen von s_2 durchaus negativ ist, sein Exponent aber den Faktor 2 im Nenner enthält, kann $s_2(1)$ nur einen komplexen Wert besitzen, folglich muß $C = 0$ sein. Übrig bleibt $B \cdot s_1(1) = 1$, somit:

$$s(z) = s_1(z)/s_1(1). \tag{9}$$

Noch eine zweite physikalisch vorgegebene Grenzbedingung ist zu erfüllen: setzt man voraus, daß die Emanation vom Boden ausgehe, so muß ihr Gehalt in sehr großen Höhen verschwindend klein werden, d. h. $s(\infty) = 0$. Dies ist offenbar auch erfüllt, (9) stellt also die Lösung unserer Aufgabe dar.

s_1 läßt sich nun nicht durch elementare Funktionen darstellen, es muß für die in Betracht kommenden Zahlenwerte von A, ϱ, λ und z einzeln ausgewertet werden. Einzusetzen ist nach Maßgabe der beobachteten Abhängigkeit des A von der Höhe der Wert $\beta = 7$, was als Exponent des Klammerausdruckes $-{}^5/_8$ liefert; ferner wird:

$$X = \frac{7}{4} \sqrt{\frac{\varrho \lambda}{A_1}} \cdot z^{4/7}.$$

Um die allgemeine Anwendung auf verschiedene A_1, ϱ und λ zu sichern, empfiehlt es sich, das Integral:

$$\left. \begin{aligned} Q &= \int_1^\infty e^{-p \cdot X} \cdot (p^2 - 1)^{-5/8} \cdot dp = \\ &= \int_1^\infty 10^{-N \cdot p} \cdot (p^2 - 1)^{-5/8} \cdot dp, \end{aligned} \right\} \tag{10}$$

wo $N = M \cdot X$ (M der Modul der natürlichen Logarithmen $= 0{,}43429$), für verschiedene N zu tabulieren.

Für den Hauptteil des Bereiches geschah die Ermittlung durch Planimetrieren, dessen Anwendbarkeit durch zweckentsprechende Koordinatentransformation wesentlich erweitert wurde; für anliegende Gebiete wurde Berechnung nach der Simpsonschen Formel gewählt, während die Abschnitte an der oberen und unteren Grenze durch Annäherung zu bestimmen blieben.

Für den ersteren Bereich, in dem die p nahe 1 liegen, ergibt sich:

$$\int_1^{1+\varepsilon} e^{-K \cdot p} (p^2 - 1)^{-5/8} \cdot dp < e^{-K} \int_1^{1+\varepsilon} (p^2 - 1)^{-5/8} \cdot dp,$$

hierin statt $p - 1$ eine neue Variable eingeführt, nach dieser in eine Potenzreihe entwickelt und gliedweise integriert folgt als Betrag der Wert der Reihe:

$$e^{-K} \cdot \varepsilon^{3/8} \cdot 2^{-5/8} \cdot$$
$$\cdot \left(\frac{8}{3} - \frac{5}{11} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{2} \right) + \frac{65}{304} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{2} \right)^2 - \ldots \right).$$

Er wird:

$$= 0{,}3981 \cdot 10^{-N} \text{ für } \varepsilon = 0{,}02$$
$$= 0{,}07091 \cdot 10^{-N} \text{ „ } \varepsilon = 0{,}0002$$
$$= 0{,}002242 \cdot 10^{-N} \text{ „ } \varepsilon = 2 \cdot 10^{-8}.$$

Gegen die obere Grenze hin, für genügend große p, so daß deren Quadrat groß wird gegenüber 1, wird statt:

$$\int_\omega^\infty e^{-K \cdot p} \cdot (p^2 - 1)^{-5/8} \cdot dp$$

die Annäherung:

$$e^{-K\omega} \int_\omega^\infty p^{-5/4} \cdot dp = 4 \cdot e^{-K \cdot \omega} \cdot \omega^{-1/4} =$$
$$= 4 \cdot 10^{-N \cdot \omega} \cdot \omega^{-1/4}$$

benutzt. Die Auswertung mit den anderen Mitteln wurde im allgemeinen so weit getrieben, daß diese Korrektur überhaupt nicht mehr in Betracht kam.

Die folgende Tabelle enthält die so erhaltenen Werte Q für jenen Bereich der N, der für praktische Zwecke benötigt werden dürfte. Die N sind so dicht gesetzt, daß sie zur Sicherstellung des Verlaufes ausreichen. Da die Q sehr verschieden ausfallen, die Beträge des Ausdruckes $R = \log_{10} Q + N$ aber in dem ganzen Bereich zwischen $+0{,}7$ und $-1{,}1$ liegen, empfiehlt es sich zur Interpolation die letzteren zu verwenden; graphisch am besten mit $\log N$ und R als Koordinaten.

Tabelle I.

Werte des Integrals $Q = \int_1^\infty 10^{-Np} \cdot (p^2-1)^{-3/4}\, dp$ für verschiedene N.

N	Q	$R = \log Q + N$
10^{-5}	4,684	0,6706
10^{-4}	4,450	0,6485
10^{-3}	3 926	0,5949
0,01	3,114	0,5033
0,02	2,755	0,4601
0,05	2,154	0,3832
0,1	1,636	0,3138
0,2	1,072	0,2302
0,5	0,413	0,1155
1,0	$1{,}079 \cdot 10^{-1}$	$0{,}0231^{-1}$
2	$0{,}850 \cdot 10^{-2}$	$0{,}9294^{-1}$
5	$0{,}606 \cdot 10^{-5}$	$0{,}7823^{-1}$
10	$0{,}472 \cdot 10^{-10}$	$0{,}6737^{-1}$
20	$0{,}365 \cdot 10^{-20}$	$0{,}5618^{-1}$
50	$0{,}257 \cdot 10^{-50}$	$0{,}4103^{-1}$
100	$0{,}198 \cdot 10^{-100}$	$0{,}2978^{-1}$
200	$0{,}152 \cdot 10^{-200}$	$0{,}1827^{-1}$
500	$0{,}110 \cdot 10^{-500}$	$0{,}0398^{-1}$
1000	$0{,}0834 \cdot 10^{-1000}$	$0{,}9238^{-2}$

Zahlenwerte und ihre Besprechung.

Diese Tabelle bildete nun die Grundlage für die weitere Zahlenrechnung: in die Formel für

$$N = M \cdot X = 0{,}43429 \cdot \frac{7}{4} \cdot \sqrt{\varrho \frac{\lambda}{A_1}} \cdot z^{3/7}$$

wurden der Reihe nach die Zerfallskonstanten λ der drei Emanationen eingesetzt, und zwar für:

	RaEm	*ThEm*	*AcEm*
$\lambda =$	$2{,}106 \cdot 10^{-6}$	$1{,}272 \cdot 10^{-2}$	$0{,}1768\ \mathrm{sec}^{-1}$,

ferner jeweilig auch für das langlebigste weitere Zerfallsprodukt, d. i.:

	RaD	*ThB*	*AcB*
$\lambda =$	$1{,}37 \cdot 10^{-9}$	$1{,}82 \cdot 10^{-5}$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Jene Zerfallsprodukte nämlich, die nur kurze Lebensdauer haben im Vergleich zur Emanation, werden sich in ihrer Höhenverteilung ganz dieser anschließen; die hier herausgegriffenen verbreiten sich jedoch viel gleichmäßiger als die Emanationen, und daß sie feste Körper sind, hat bei ihrer feinen Verteilung weiter keinen besonderen Einfluß (vgl. die frühere Veröffentlichung). Ihr Entstehungsort kann, wie die späteren Zahlen zeigen, unbedenklich an die Erdoberfläche verlegt werden, nun sogar mit viel mehr Berechtigung als im früheren Aufsatz. Die Mühe einer genaueren Rechnung wäre, wenn solche überhaupt so leicht möglich, in gar keinem Verhältnis zum erzielbaren Ergebnis, das ja nur eine allgemeine Übersicht liefern soll, gestanden.

Der Zahlenwert für den Austausch wurde entsprechend verschiedenen meteorologischen Erfahrungen so gewählt, daß sich in 100 m Höhe ($z = 10\,000$ cm) der Wert $\bar{A} = 50\ \mathrm{cm}^{-1} \cdot g \cdot \mathrm{sec}^{-1}$ ergab; das führte auf $A_1 = 0{,}01864$. Aus der hierfür errechneten Zahlentafel wurden dann jene abgeleitet, die für annähernd halb so großes und doppelt so großes $\bar{A}$, genauer $\bar{A} = 22{,}6$ und $\bar{A} = 110{,}5$ gelten. Die Stufen in z sind für geringe Höhen recht dicht gesetzt, angepaßt dem hier recht bedeutenden Gefälle des Emanationsgehaltes s. Die Luftdichte ϱ wurde, um die Rechnung zu vereinheitlichen, durchaus $= 1.25 \cdot 10^{-3}$ angenommen. Da sie aber in Wirklichkeit mit der Höhe abnimmt, sind die für bestimmte z errechneten Werte etwas davon abweichenden Höhen h über dem Boden zuzuordnen. Unter mittleren Verhältnissen (am Meeresspiegel Luftdruck 762 mm Hg, Temperatur 10^0 C, senkrechte Temperaturverteilung etwa der in Mitteleuropa gefundenen entsprechend) ergeben sich für die niedrigeren Höhen vernachlässigbare Unterschiede zwischen z und h; erst über 1000 m werden sie erheblicher. In den folgenden Tabellen sind deshalb die z und die h angeführt. Angaben für z über 8000 m haben für unsere Lufthülle keinen Sinn (jenes ist ja rund die Höhe der „homogenen Atmosphäre"), und deshalb wäre für diesen Fall die Aufgabe eigentlich unter der Annahme dieser Höhe als oberer Begrenzung zu rechnen gewesen. Doch gehören die Schichten über $z = 6000$ m bereits der Stratosphäre an, sind also nicht in gleicher Weise in den Austausch einbezogen, wie die unteren der Troposphäre, und es ist von vornherein nicht angezeigt, in sie hinein dasselbe Gesetz der Zunahme des Austausches gelten zu lassen wie in den tieferen Lagen. Man wird deshalb die Zahlen für große Höhen, die ja nur bei *RaD* auftreten, bloß als untere Grenzwerte auffassen, im wesentlichen eine merklich gleichförmigere Verteilung erwarten.

Aus den Tabellen, in denen zwecks leichterer Lesbarkeit der Gehalt knapp über dem Boden = 1000 gesetzt wurde, geht ebenso wie aus der zeichnerischen Darstellung (Figur) die starke Abnahme des Gehaltes an Emanationen und deren Zerfallsprodukten mit zunehmender Höhe hervor. Sie ergibt sich viel stärker als nach unserer früheren Berechnung auf Grund durchaus konstanten Austausches: es wirkt einerseits die geringere Durchmischung der tieferen Schichten hemmend auf die Nachfuhr vom Boden, anderseits wird aber das, was dennoch in größere Höhen gelangt, wegen des dort stärkeren Aus-



Tabelle II.

Gehalt s in verschiedenen Höhen über dem Boden, ausgedrückt in Tausendteilen desjenigen knapp über dem Boden.

a) Austausch in 100 m Höhe $\bar{A} = 50$ abs. Einh.

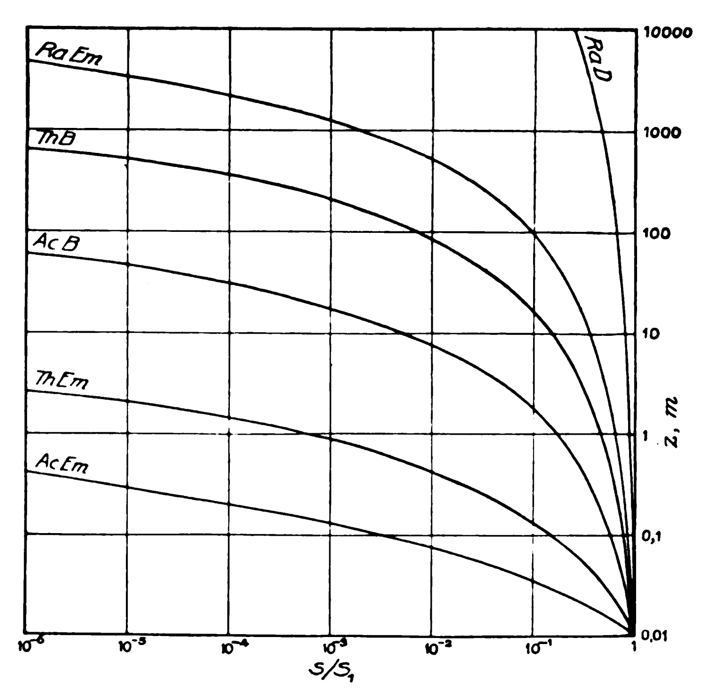
z m	h m	*Ra-Em*	*Th-Em*	*Ac-Em*	*Ra D*	*Th B*	*Ac B*
0,01	0,01	1000	1000	1000	1000	1000	1000
0,02	0,02	961	690	347	985	944	886
0,05	0,05	906	352	41,6	960	856	723
0,1	0,1	860	166	3,45	942	798	588
0,2	0,2	805	57,7	0,091	923	693	454
0,5	0,5	717	6,92	0,0005	899	573	287
1	1	644	0,575	$< 10^{-8}$	878	474	177
2	2	566	0,015		841	373	89,9
5	5	454	$< 10^{-4}$		804	243	24,1
10	10	363			774	158	5,33
20	20	276			743	86,1	0,588
50	50	166			696	26,6	0,007
100	100	96,5			654	6,96	$< 10^{-4}$
200	201	45,6			605	0,995	
500	512	10,4			521	0,019	
1000	1053	1,88			470	$< 10^{-3}$	
2000	2261	0,163			405		
3000	3622	0,022			365		
4000	5217	0,004			335		
5000	7138	$< 10^{-3}$			312		
6000	9648				293		
7000	13389				277		

b) Austausch in 100 m Höhe $\bar{A} = 22,6$ abs. Einh.

z m	h m	*Ra-Em*	*Th-Em*	*Ac-Em*	*Ra D*	*Th B*	*Ac B*
0,01	0,01	1000	1000	1000	1000	1000	1000
0,025	0,025	943	510	120	975	907	815
0,05	0,05	895	241	9,94	957	845	663
0,1	0,1	838	83,6	0,263	937	734	512
0,25	0,25	746	10,0	0,0015	913	607	324
0,5	0,5	670	0,832	$< 10^{-7}$	891	502	199
1	1	588	0,022		854	395	102
2,5	2,5	472	$< 10^{-4}$		816	258	27,2
5,0	5	378			786	167	6,01
10	10	287			754	91,2	0,663
25	25	173			707	28,2	0,007
50	50	100			664	7,04	$< 10^{-4}$
100	100	47,4			615	1,05	
250	252	10,8			529	0,020	
500	512	1,95			477	$< 10^{-3}$	
1000	1053	0,169			411		
1500	1628	0,023			371		
2000	2261	0,004			340		
2500	2916	0,001			317		
3000	3622	$< 10^{-3}$			297		
5000	7138				245		

c) Austausch in 100 m Höhe $\bar{A} = 110,5$ abs. Höhe.

z m	h m	*Ra-Em*	*Th-Em*	*Ac-Em*	*Ra D*	*Th B*	*Ac B*
0,01	0,01	1000	1000	1000	1000	1000	1000
0,02	0,02	943	662	338	986	932	857
0,04	0,04	906	457	117	971	880	760
0,1	0,1	855	233	14,1	947	798	620
0,2	0,2	811	110	1,16	929	754	504
0,4	0,4	759	38,2	0,031	910	646	389
1	1	676	4,58	$< 10^{-3}$	887	535	246
2	2	607	0,380		865	442	152
4	4	534	0,010		829	348	77,1
10	10	428	$< 10^{-4}$		793	229	20,7
20	20	342			763	147	4,57
40	40	260			732	80,3	0,504
100	100	156			687	24,8	0,006
200	200	91,0			645	6,49	$< 10^{-4}$
400	407	42,9			597	0,949	
1000	1053	9,78			514	0,017	
2000	2261	1,77			464	$< 10^{-3}$	
4000	5217	0,153			399		
6000	9648	0,021			360		
8000	22951	0,004			330		



Höhenverteilung radioaktiver Stoffe in der freien Luft. Ordinaten: Höhen in Meter, Abszissen: Gehalt in Bruchteilen des Gehaltes in 1 cm Höhe. Beide Größen auf logarithmischer Skala aufgetragen.

tausches auf weiteren Raum verteilt. Die rasch zerfallenden Emanationen von Thorium und Actinium sind in der Regel bloß in den untersten Metern zu finden, ihre beständigeren Zerfallsprodukte können weiter hinaufreichen, etwa bis 50—100 m merklich. *RaEm* wäre trotz ihrer langen Lebensdauer bereits in 3 m auf die Hälfte des Gehaltes am Boden gesunken, in etwa 30 m auf ein Viertel — das Gesetz der Abnahme ist nun nicht so einfach wie im Falle eines konstanten A, wo wir ohne weiteres eine „Halbwertshöhe" angeben konnten, die für *RaEm* bei rund 1200 m lag! Eine so gleichmäßige Verteilung tritt auch bei den etwa doppelt so



Tabelle III.

Tag	Höhe h, m	Emanationsgehalt, Curie/10^{18} cm³ beob.	ber. mit $\bar{A} = 22,6$	$\bar{A} = 50$	$\bar{A} = 110,5$
8. Februar 1924	600	178	168	168	168
	2300	24	0,4	3,2	11,4
	3800	0	0,04	0,4	3,1
20. August 1924	350	426	426	426	426
	1450	28	2,5	15,5	45
	2000	0	0,4	4,9	19

hohen Austauschwerten, mit denen Tabelle IIc gerechnet wurde, nicht ein: die erwähnten Stufen sind bei rund 9 bzw. 40 m zu finden. Halber Austausch, Tabelle IIb, setzt sie auf 2 bzw. 15 m herab. Im allgemeinen erweist sich die senkrechte Verteilung der radioaktiven Gase, ins besondere in gewissen Höhenschichten, als recht empfindliche Probe auf den $\bar{A}$-Wert.

Daß die Grundlagen der Rechnung möglichst einfach genommen werden mußten, versteht sich von selbst. Jene bezieht sich also vor allem auf Mittelwerte, wogegen ausdrücklich auf die zeitliche und örtliche Veränderlichkeit des A hingewiesen werden muß. Bei starker Luftbewegung und hohem senkrechten Temperaturgefälle, das dem adiabatischen ($1^0 C/100$ m) nahekommt, hat es hohe Werte, bei schwachem Wind, besonders aber bei geringem, sich bis zur Temperaturumkehr steigernden Temperaturgefälle mitunter recht niedrige. Es scheint indes, als träfen diese starken Schwankungen im wesentlichen bloß die bodennahen Schichten; weniger die in größeren Höhen, in denen nur einzelne „Sperrschichten" den Austausch in der Senkrechten örtlich hemmen.

Da von einer Strömung längs der Erdoberfläche ausgegangen war, so bedingt jeder Umstand, der eine nicht unter den Begriff der Turbulenz fallende senkrechte Luftbewegung erzeugt, eine Störung: Messungen auf Gebäuden, an denen die Luft emporgeweht wird, ebenso auf Bergen sind nicht ohne weiteres als Vergleich heranzuziehen, worauf ja schon früher aufmerksam gemacht wurde. Inwiefern sich aber die Ergebnisse der Rechnung mit denen unmittelbarer Beobachtungen in freier Luft decken, sei an A. Wigands Messungen im Flugzeug geprüft[1]). Von zwei Aufstiegen liegen aus je drei Höhen zuverlässige Werte des Gehalts an *Ra-Em* vor, die in der dritten Spalte der Tabelle III stehen. Ausgehend von dem in der tiefsten Schicht erhaltenen Wert wurden nun nach unseren Zahlen die in den größeren Höhen zu erwartenden Konzentrationen gerechnet, und zwar für die drei verschiedenen oben benutzten $\bar{A}$-Werte. Das Ergebnis steht in den letzten drei Spalten.

Die Übereinstimmung der Beobachtungen mit jenen Werten, die bei einem zwischen 50 und 110 liegenden $\bar{A}$ zu erwarten sind, ist sehr gut; mit Recht kann also in dem abgeleiteten Gesetz der Ausdruck für die tatsächliche Verteilung der Emanationen gefunden werden. Sein Wert liegt aber nicht allein in der Möglichkeit, sofort eine Reihe von zuverlässigen Angaben zu machen über den relativen Gehalt der Luft an Abkömmlingen der radioaktiven Stoffe (abhängig von bereits eingehender studierten meteorologischen Erscheinungen) oder über deren Herkunft (vom Boden allein oder auch aus dem Weltraum); es bietet sich auch umgekehrt ein Weg, rein meteorologisch Wertvolles, über die Herkunft der Luft z. B., aus luftelektrischen Untersuchungen abzuleiten. Jede grobe Nichtübereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung weist auf einen besonderen Umstand in dieser Richtung hin.

Ein weiteres Eingehen auf das senkrechte Gefälle usw., wie wir es früher unternommen hatten, empfiehlt sich nun nicht: das Gesetz dafür würde ziemlich verwickelt. Von Wert ist aber die Angabe des Gesamtgehaltes der Atmosphäre an radioaktiven Stoffen und der Rückschluß auf die Nachfuhr vom Boden her. Jenen erhält man für eine senkrechte Säule von 1 qcm Querschnitt durch graphische Integration

$$S = \int_{1}^{1000000} \varrho \cdot s \cdot dz$$

($\varrho \cdot s$ ist ja der Gehalt der Volumeinheit).

Die Schichten über $z = 8000$ m liefern dazu keinen irgendwie merklichen Beitrag, man erhält also den Gesamtgehalt ohne weitere Einschränkung. Die sekundliche Nachfuhr hingegen vom Boden her muß gleich sein dem sekundlichen Zerfall in der Luftsäule, also $\mathfrak{E}_0 = \lambda \cdot S$ auf 1 qcm.

1) Luftelektrische Untersuchungen bei Flugzeugaufstiegen. Physik. Zeitschr. **25**, 684, 1924.

Tabelle IV.

Emanationsgehalt (S) der Luftsäule von 1 qcm Querschnitt und sekundliche Nachfuhr $\mathfrak{S}_0$ von jedem Quadratzentimeter Boden her, beide ausgedrückt in Vielfachen des Gehaltes s_1 in 1 cm Höhe.

	$\overline{A} =$	22,6	50	110,5
Ra-Em	$10^3 \cdot S/s_1 =$	2360	4710	8800
Th-Em		4,01	6,62	10,1
Ac-Em		0,81	1,34	1,58
Ra-Em	$10^6 \cdot \mathfrak{S}_0/s_1 =$	4,96	9,91	18,5
Th-Em		51,0	84,4	129
Ac-Em		144	237	278

Hat man den Gehalt auf die Volumeinheit bezogen statt, wie hier durchwegs geschehen, auf die Masseneinheit, so sind alle Zahlen durch die Luftdichte $\varrho = 1,25 \cdot 10^{-3}$ zu dividieren. Die Umrechnung von anderer Bezugshöhe aus, etwa von 1 m, erfolgt leicht mit Hilfe der Tabelle II.

Der Gesamtgehalt, etwa an Radium-Emanation, fällt nun erheblich geringer aus als in unserer früheren Ableitung; mit einem Mittelwert des Emanationsgehaltes in der Nähe des Bodens von

$$130 \cdot 10^{-18} \text{ Curie/ccm} = 104 \cdot 10^{-15} \text{ Curie/g}$$[1]),

den wir wohl am besten für 1 m Höhe geltend annehmen, folgt nach Tabelle II $s_1 = 162 \cdot 10^{-15}$, damit für unsere drei Stufen des Austausches:

$$S = 0,38 \quad 0,76 \quad 1,43 \cdot 10^{-12} \text{ Curie/qcm},$$

gegenüber früher 11,3 solcher Einheiten. In der gesamten Lufthülle der Erde wären enthalten:

$$\overline{S} = 0,56 \quad 1,14 \quad 2,1 \cdot 10^6 \text{ Curie},$$

wenn man bloß die Festlandsflächen als Emanationsquellen ansieht (früher 16,4). Setzt man die gleiche senkrechte Verteilung auch über den Meeren voraus, erhält man:

$$S = 1,9 \quad 3,9 \quad 7,3 \cdot 10^6 \text{ Curie}.$$

Der tatsächliche Wert dürfte dazwischen liegen, näher dem niedrigeren. An diesen Ergebnissen könnte die Annahme eines erheblich größeren Austausches (das würde aber den meteorologischen Befunden widersprechen) auch nichts wesentliches ändern; es reicht eben die Emanation bedeutend weniger weit hinauf. Damit wird auch viel geringere Nachfuhr vom Boden her verlangt:

$$\mathfrak{S}_0 = 0,8 \quad 1,6 \quad 3,0 \cdot 10^{-18} \text{ Curie/qcm sec}$$

(früher 23,6). Wenn die in Dublin und in Manila beobachteten Werte etwa 10 bis 20 mal so hoch waren, so dürfte dies doch an irgendwelchen Besonderheiten der Örtlichkeiten oder der Versuchsanordnung gelegen haben.

Die rein qualitativen Feststellungen, die wir früher machten, z. B. über das mangelnde Gleichgewicht zwischen Emanationen und Zerfallsprodukten in jeder Höhe, über die zu vernachlässigende Wirkung reiner Diffusion, über die Herkunft der Emanationen usw. bleiben voll geltend oder werden noch verschärft.

1) Bezüglich der hier und weiter unten erwähnten mittleren Meßergebnisse siehe V. F. Heß, Die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre und ihre Ursachen (Sammlg. Vieweg. Bd. 86. 1926).

Zusammenfassung.

Auf Grund der neuesten Erkenntnisse über die Gesetze der ungeordneten Bewegung in freier Luft wird die zu erwartende Höhenverteilung vom Boden ausgehender Emanationen und weiterer Zerfallsprodukte neu berechnet. Gegenüber der früheren Bestimmung ergibt sich bedeutend raschere Abnahme: im Mittel finden sich Gehalte gleich der Hälfte bzw. einem Zehntel des in 1 m über dem Boden vorhandenen für:

Ra-Em und deren kurzlebige Zerfallsprodukte in	13	bzw. 150	m
Th-Em und *ThA*	1,15	„ 1,6	„
ThB und Folgeprodukte	5,8	„ 32	„
Ac-Em und *AcA*	1,07	„ 1,2	„
AcB und Folgeprodukte	2,2	„ 6,0	„

RaD und Folgeprodukte sind ziemlich gleichförmig über die Höhe verteilt.

Für *Ra-Em* stimmt das Ergebnis der Rechnung gut mit Beobachtungen im Flugzeug, die geltenden Ansichten über den Gesamtgehalt der Lufthülle an Emanation und deren Abgabe seitens des Bodens bedürfen wohl einer Korrektur.

Wien, Hochschule für Bodenkultur; Lehrkanzel für Meteorologie.

(Eingegangen 12. April 1926.)

Bemerkungen zu der Mitteilung von Herrn E. Ott: „Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen zum Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichts derselben“[1]).

Von R. O. Herzog.

Den Berechnungen von Herrn Ott liegt die Voraussetzung zugrunde, daß der größte vermessene Netzebenenabstand auch gleichzeitig Identitätsperiode ist, daß also die erste auftretende Reflexion mit (100), (010) oder (001) zu indizieren sei. Nur dann, wenn dies für eine der drei

1) Phys. Zeitschr. 27, 174, 1926.



genannten Ebenen der Fall ist, und auch die beiden anderen Reflexionen in erster Ordnung auftreten, erhält man aus dem Kubus des vermessenen Netzebenenabstandes in der Tat eine obere Grenze für das Volumen des Elementarkörpers. Die bis heute bekannten Gitterstrukturen zeigen aber, daß diese Voraussetzung durchaus nicht immer erfüllt ist. Insbesondere trifft sie nicht zu, wenn eine mehrfach primitive Translationsgruppe vorliegt. In solchen Fällen erhält man nach der Methode des Herrn Ott nicht eine obere Grenze des Elementarkörpers. Wendet man z. B. die Ottsche Rechnungsweise auf das Gitter des Aluminiums an, so erhält man als „obere Grenze" des Elementarkörpervolumens die Zahl 12,8, während das wirkliche Elementarkörpervolumen 67,5 beträgt.

Herr Ott eicht seine Methode an drei organischen Substanzen, deren Gitterstruktur bisher nicht bekannt ist, an der Di-, Tetra- und Oktamylose. Versucht man vorsichtiger die Ottsche Methode an bekannten organischen Strukturen zu verifizieren, so findet man, daß man auch zu kleine Werte für den Elementarkörper erhalten kann. Die nachstehende Tabelle gibt die Zusammenstellung einiger Daten; Resorcin liefert z. B. einen zu kleinen Wert (2,6 statt 4).

Substanz:	Netzebenenabstd. d. l. auftretend. Interferenz in cm · 10⁵	Inhalt bei dichtester Packung · 10²⁴ cm³	Inhalt des Elementarkörpers in cm³ · 10²⁴		Molekülzahl im Elementarkörper in cm³	
			gefunden	ber. nach Ott	gefunden	ber. nach Ott
Naphthalin $C_{10}H_8$	7,3	61	368,4[1]	388,5	2	6,3
Anthracen $C_{14}H_{10}$	9,2	82	473,5[1]	768,5	2	9,3
Benzoesäure $C_7H_6O_2$	10,8	49	609,4[1]	1267,0	4	26
Phtalsäure $C_8H_6O_2$	7,2	52	695,8[1]	366,7	4	7,0
Harnstoff	4,7		148,8[2]	103,8	2	
Pentaerithrit $C_5H_{12}O_4$	5,2	64	332,2[3]	138,0	2	2,1
α-Naphtol $C_{10}H_8O$	7,4	64	766,0[1]	402,7	4	6,3
Resorcin $C_6H_6O_2$	4,9	45	552,6[1]	114,7	4	2,6

1) Bragg, X-rays and crystal structure. — 2) H. Mark u. K. Weißenberg, Zeitschr. f. Phys. Bd. 16, Heft 1, 1923. — 3) H. Mark u. K. Weißenberg, Zeitschr. f. Phys. Bd. 17, Heft 4/5, 1923.

Es folgt, daß man mittels der Ottschen Methode nicht eine obere Grenze für den Elementarkörper erhält, sondern bloß die Größenordnung; das gleiche gilt für die Anzahl der Bausteine gewisser Verbindungen in der Elementarzelle (Polysaccharide, Skleroproteine, Kohlenwasserstoffe).

Bei dem großen Interesse, das heute Methoden zur Bestimmung insbesondere der zuletzt genannten Werte für den Chemiker besitzen, ist es wichtig, auf die Unsicherheit hinzuweisen. Anders liegt der Fall, wenn ein Faserdiagramm eingehend diskutiert, auf Grund dieser Diskussion die Symmetrie bestimmt und in Verbindung mit den Ergebnissen der chemischen Untersuchung auf die Größe der Elementarzelle und ihrer Bausteine geschlossen wird, wie dies zuerst von M. Polanyi bei der Zellulose[1]), dann von R. Brill beim Seifenfibroin[2]) geschehen ist. Das Zellulosefaserdiagramm ergibt, daß der Elementarkörper vier Glukosereste enthält. Nach der Ottschen Methode berechnet sich der Wert von 3,3 für die native, 5,8 für die merzerisierte Zellulose, die Elementarzelle könnte 2, 3, 4, 5, 6 Glukosereste enthalten, für den Chemiker bliebe z. B. die Möglichkeit, einen chemischen Baustein $(C_6H_{10}O_5)_8$ anzunehmen, was durch die Rechnung Polanyis als ausgeschlossen erscheint[1]).

1) Naturw. 9, 288, 337 (1921); vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 385 (1921). Ausführl. Mitteil. im Druck.
2) Liebigs Ann. d. Chem. 434. 204 (1923).

Zusammenfassung.

Es wird an den Beispielen bekannter Strukturen gezeigt, daß die Methode von Ott nicht eine obere Grenze für den Elementarkörper liefert, sondern bloß eine Abschätzung seiner Größenordnung.

1) Immerhin ist bemerkenswert, daß Herr Ott für Di-, Tetra- u. Oktamylose verhältnismäßig große Elementarkörper findet, bei den nativen Polysacchariden dagegen kleine Zahlen, ein Ergebnis, das mit eigenen nicht veröffentlichten Angaben z. B. von Mannan (4), Xylan (nach Ott: 9) übereinstimmt.

Herr Ott meint, daß P. Scherrer zuerst die Kristallstruktur der Zellulose nachgewiesen habe und das Resultat von mir u. W. Jancke „bestätigt" worden sei. Dies ist ein Irrtum; die Veröffentlichungen sind gleichzeitig erfolgt (vgl. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 53, 2164, Anm. 1920).

(Eingegangen 26. April 1926.)

Die Molekularzerstreuung des Lichtes beim kritischen Zustande.

Von K. C. Kar.

Die Auffassung von der Molekularzerstreuung des Lichtes ist theoretisch wesentlich gefördert durch die Arbeit von A. Einstein[1]) im Jahre 1910. Durch Anwendung der Theorie der Smoluchowskischen[2]) Dichteschwankungen zeigte Einstein, daß die Relativintensität des zerstreuten Lichtes per Kubikzentimeter der streuenden Substanz, senkrecht zur Einfallsrichtung, gegeben ist durch

$$\alpha = \frac{\pi^2}{18} \cdot \frac{RT}{N} \cdot \frac{\beta}{\lambda^4} (\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2, \quad (1)$$

wo R und N die in der kinetischen Theorie benutzten bekannten Konstanten, T die absolute Temperatur, β die isotherme Kompressibilität, λ die Wellenlänge des einfallenden Lichtes und μ der Brechungskoeffizient sind.

Der Versuch von Kamerlingh Onnes und Keesom[3]) und die neueren Versuche von Raman und Ramanathan[4]), Gans[5]) u. a., zeigen endgültig, daß die Einsteinsche Gl. (1) die Zerstreuungserscheinungen in realen Gasen und in Flüssigkeiten bei allen Bedingungen mit Ausnahme des kritischen Punktes befriedigend erklärt. Beim kritischen Punkte wird die isotherme Kompressibilität β in Gl. (1) unendlich; nach der Einsteinschen Theorie würde die Intensität des zerstreuten Lichtes also unendlich. Der Versuch von Raman und Ramanathan[6]) in der Nähe des kritischen Punktes und der spätere Versuch beim kritischen Zustande von D. K. Bhattacharyya[7]) aber zeigen, daß die Intensität nicht unendlich ist. Sie wächst und erreicht ihr Maximum beim kritischen Punkte, nach welchem sie wieder abnimmt. Beim kritischen Zustande versagt also die Einsteinsche Theorie vollständig.

Ornstein und Zernike[8]) haben die Einsteinsche Gleichung für den kritischen Punkt verbessert. Danach ist nach ihren Bezeichnungen:

$$\alpha = \frac{\frac{2\pi^2 v RT}{N} \cdot v\mu^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)^2 \lambda^{-4}}{-\frac{\partial p}{\partial v} + 4\pi^2 \frac{RT}{v^2} (1 + \cos \Phi) \left(\frac{\varepsilon}{\mu\lambda}\right)^2}. \quad (2)$$

Wenn das zweite Glied im Nenner dieser Gleichung verschwindet, geht Gl. (2) in die Einsteinsche Gl. (1) über. Beim kritischen Zustande ist aber $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ und also

$$\alpha_{\text{krit.}} = \frac{\frac{V}{2N} \cdot v^3 \mu^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)^2 \lambda^{-4}}{(1 + \cos \Phi) \left(\frac{\varepsilon}{\mu\lambda}\right)^2}. \quad (3)$$

In ihrer Arbeit haben Ornstein und Zernike gegen die Smoluchowskische Methode zur Berechnung der kritischen Dichteschwankung die Einwendung gemacht, daß Smoluchowski „gegenseitige Unabhängigkeit" der Volumelemente angenommen habe. Da aber bei Berechnung der kritischen Dichteschwankung Smoluchowski die van der Waalssche Zustandsgleichung verwendet hat, die die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Volumelemente annimmt, so denkt der Verfasser, daß die Smoluchowskische Methode in dieser Beziehung einwandfrei ist.

Ferner ist bemerkenswert, daß bei der Ableitung ihrer Formel für den kritischen Zustand Ornstein und Zernike den zeitlichen Mittelwert des Produktes aus dem Quadrat des von jedem Moleküle ausgesandten Lichtvektors und dem Quadrat der Anzahl der Moleküle benutzen (d. h. $\overline{n^2 \cdot L^2}^t$); die Einsteinsche Zerstreuungsgleichung ist aber abgeleitet durch Benutzung des Produktes des Scharmittelwerts aus dem Quadrat der Anzahl der Moleküle und der Intensität des Lichtes (d. h. $\overline{n^2}^g \cdot \overline{L^2}^t$). Der Verfasser meint, daß man ernste Einwendungen erheben kann gegen die Ornstein-Zernikesche Methode der Mittelbildung. Wir möchten also bemerken, daß ε in Gl. (2) nicht verschwindet, wenn die zerstreuende Substanz eine Flüssigkeit ist und so wird Gl. (2) nicht reduziert auf Gl. (1). Aber die oben erwähnten Versuche zeigen ohne weiteres, daß in einer Flüssigkeit die Einsteinsche Gleichung gültig ist.

In dieser Arbeit wird die Einsteinsche Gl. (1) für den kritischen Zustand modifiziert und es soll gezeigt werden, daß die neue abgeleitete Gleichung die Resultate von D. K. Bhattacharyya[1]) erklärt.

Rayleigh[2]) u. a. haben mit Hilfe der elektromagnetischen Theorie des Lichtes gezeigt, daß

1) Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 275, 1910.
2) Smoluchowski, Ann. d. Phys. **25**, 205, 1908.
3) Kamerlingh Onnes und Keesom, Ann. d. Phys. **35**, 591, 1911.
4) Raman und Ramanathan, Proc. Roy. Soc. A, Vol. 104, 1923; siehe auch K. R. Ramanathan, Proc. Roy. Soc. Vol. 102, 1922.
5) Gans, Zeitschr. f. Phys. **17**, 353, 1923 u. Contribución al estudio de las ciencias Físicas y Matemáticas. La Plata, 1923.
6) Raman u. Ramanathan, l. c.
7) D. K. Bhattacharyya, Proc. Ind. Assoc. for Cult. Sci. **8**, 277, 1923.
8) Ornstein u. Zernike, Proc. Amsterd. Akad. **17**, 793, 1915.

1) D. K. Bhattacharyya, l. c.
2) Rayleigh, Collected Papers.

die Relativintensität des zerstreuten Lichtes senkrecht zur Einfallsrichtung, pro Zentimeter der Entfernung, gegeben ist durch

$$\alpha = \frac{\pi^2 \cdot \overline{\Delta(\mu^2)^2} \cdot \Delta v^2}{2\lambda^4}, \tag{4}$$

wo μ der Brechungskoeffizient und Δv das Volumen sind. Kombiniert man Gl. (4) mit der wohlbekannten Lorentz-Lorenzschen Formel

$$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} = \text{konst. } \varrho, \tag{5}$$

so hat man

$$\alpha = \frac{\pi^2}{18} \cdot \frac{(\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{\overline{\Delta\varrho^2}}{\varrho^2}\right), \tag{6}$$

wo ϱ die Dichte ist.

Die Gültigkeit dieser allgemeinen Gleichung hängt von den in der Flüssigkeit und im Gase gültigen Gln. (4) und (5) ab. Bei gewöhnlicher Temperatur ist

$$\left(\frac{\overline{\Delta\varrho^2}}{\varrho^2}\right) = \frac{RT\beta}{N\Delta v} \tag{7}$$

und durch Kombination der Gln. (6) und (7) erhalten wir die in der Flüssigkeit und im Gase geltende Einsteinsche Gl. (1). Beim kritischen Zustande ist aber die Dichteschwankung $\frac{\overline{\Delta\varrho^2}}{\varrho^2}$ nicht gegeben durch Gl. (7); wir leiten die kritische Dichteschwankung in folgender Weise ab:

In meiner früheren Arbeit[1]) wird gezeigt, daß beim kritischen Zustande

$$\overline{\Delta p^4} = -\Theta^3 \cdot \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \tag{8}$$

und

$$\Delta p = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right) \cdot \Delta v^3, \tag{9}$$

wo p der Druck, v das Volumen und Θ das Produkt der Boltzmannschen Konstante und der absoluten Temperatur sind. Nach Gln. (8) und (9) haben wir

$$\overline{\Delta v^{12}} = \frac{-6^4 \cdot \Theta^3}{\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)^3}. \tag{10}$$

1) K. C. Kar, Diese Zeitschr. **25**, 397, 1924.

Erinnert man sich, daß

$$\beta = -\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial p}, \tag{11}$$

so hat man

$$\overline{\Delta v^{12}} = \frac{6^4 \cdot \Theta^3}{\left[\frac{\partial^2}{\partial v^2}\left(\frac{1}{\beta v}\right)\right]^3}. \tag{12}$$

Daraus folgt näherungsweise

$$\frac{\overline{\Delta\varrho^2}}{\varrho^2} = \frac{\overline{\Delta v^2}}{v^2} = \frac{6^{1/2} \cdot \Theta^{1/2}}{v^2 \cdot \left[\frac{\partial^2}{\partial v^2}\left(\frac{1}{\beta v}\right)\right]^{1/2}}. \tag{13}$$

So erhält man für den kritischen Zustand anstatt der Einsteinschen Zerstreuungsgleichung (1)

$$\alpha_{kr} = \frac{\pi^2}{18} \cdot \frac{(\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2}{\lambda^4} \cdot \frac{6^{1/2} \cdot \Theta^{1/2}}{\left[\frac{\partial^2}{\partial v^2}\left(\frac{1}{\beta v}\right)\right]^{1/2}}.$$

In seinem Versuch mit CO_2 nimmt Herr Bhattacharyya[1])

$$\lambda = 5400\ \text{Å}$$
$$\Theta = 1{,}05 \cdot 10^{-16} \times 304 \cdot 35$$

und $\mu^2 = 1{,}285$ nach der Phillipsschen empirischen Formel[2]). Wir können den Wert von $\left[\frac{\partial^2}{\partial v^2}\left(\frac{1}{\beta v}\right)\right]^{1/2}$ angenähert berechnen mit Benutzung der Daten von Amagat[3]) in der Umgebung des kritischen Punktes. Er ist $20{,}1 \times 10^4$. Ersetzen wir diese Werte in Gl. (14), so haben wir

$$\alpha_{kr} = 16{,}7 \times 10^{-4},$$

während der Bhattacharyyasche Wert ist

$$\alpha_{kr} = 10{,}34 \times 10^{-4}.$$

Man versteht diesen Unterschied, wenn man sich daran erinnert, daß die Genauigkeit der Amagatschen kritischen Daten für diesen Fall wohl nicht ausreicht.

1) D. K. Bhattacharyya, l. c.
2) Phillips, Proc. Roy. Soc. A, Vol. 97, p. 225.
3) Landolt-Börnstein, Tabellen oder Amagat, C. R. **111**, 871, 1890 u. Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 68 u. 505, 1893.

Kalkutta (Indien), 5. Februar 1926.

(Eingegangen 1. März 1926.)

BESPRECHUNGEN.

H. v. Jüptner, Gas, Dampf und Flüssigkeit. 8^0. II u. 61 S. m. 7 Abb. Leipzig, Otto Spamer. 1925. Geh. M. 5.—.

Das Heft, das einen erweiterten Sonderabdruck aus „Feuerungstechnik" XIII darstellt, befaßt sich mit den Abweichungen der realen Gase von der Zustandsgleichung von van der Waals und ähnlichen, die nur Binnendruck und Volumkorrektion berücksichtigen. Es wird zunächst an Hand eines reichhaltigen und an sich dankenswerten Tabellenmaterials der Verlauf der Zustandsgrößen (pv, v, $1-pv$) in verschiedenen Temperaturbereichen (bis zur kritischen, von dieser bis zur Boyle-Temperatur und darüber) verfolgt und hierdurch eine hübsche Charakteristik der verschiedenen Zustandsgebiete (S. 45) gegeben. Die Quintessenz der Arbeit ist nun die, daß der Verlauf gewisser Zustandsgrößen in gewissen Gebieten dem Verfasser durch Gleichungen nach Art der van der Waalsschen schon qualitativ ungenügend ausdrückbar erscheint. Die Lösung wird in der Annahme gesehen, daß das Gas auch außerhalb des Verflüssigungsgebietes Molekülanhäufungen, d. i. Flüssigkeitskeime, und die Flüssigkeit Molekelgruppen geringer Dichte, d. i. Dampfkeime, enthält. Die von Smoluchowski aus statistischen Gründen geforderten Stellen unwahrscheinlicherer Massenverteilung sollen so zu einer Modifikation der Zustandsgleichung herangezogen werden, die sämtliche Erscheinungen bei der Kompression von Gasen und Dämpfen umfaßt. Der Zweck vorliegender Studie soll nur der sein, zu derartigen Arbeiten anzuregen. Es werden Experimentaluntersuchungen in bestimmten Zustandsgebieten vorgeschlagen. Die Fruchtbarkeit der Idee zugegeben, will es dem Referenten scheinen, daß eine bloße Diskussion der Zustandskurven oder selbst ihre weitere Vermessung nichts dafür oder dawider entscheiden kann. Sie hat in ihrer Epoche wohl schon das geliefert, was ihr einwandfrei und fruchtbringend zu entnehmen ist. Es müßten vielmehr jetzt Untersuchungen auf anderen Wegen über die Berechtigung des vorgeschlagenen Verfahrens entscheiden.

G.-M. Schwab.

A. Schulze, Die thermische Leitfähigkeit. XII u. 147 Seiten mit 26 Figuren und einem großen beigegebenen Übersichtsdiagramm. 4. Lieferung (6. Heft) des Handbuches „Metallographie", herausgegeben von Prof. Dr. W. Guertler, Berlin-Charlottenburg. Berlin, Gebr. Bornträger. 1925. Geh. M. 15.20.

Im Anschlusse an sein Buch „Die elektrische Leitfähigkeit" ist nunmehr im gleichen Rahmen die Wärmeleitfähigkeit in dem vorliegenden Buche behandelt. Der Inhalt zerfällt in einen einführenden Teil und in drei Hauptteile. In der Einführung wird kurz auf die grundlegenden Gedanken der Theorie der thermischen Leitfähigkeit hingewiesen und auf den Zusammenhang derselben mit dem periodischen System der Elemente. Von den Meßmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wird die von Lees, Kohlrausch, Langmuir und schließlich die von Mendenhall-Angell besprochen. In dem darauf folgenden ersten Hauptteil finden sich die Angaben über die Leitfähigkeit der Metalle und der variablen Leiter in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt (S. 23 bis 107). Der zweite Hauptteil behandelt in 8 getrennten Kapiteln die Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit durch mechanisch-physikalische Zustandsänderungen: Pulverisierung, Modifikationsumwandlung, Änderung des Aggregatzustandes, Verformung, Druck, Magnetfeld, Belichtung und Kristallstruktur (S. 109 bis 130). Der dritte Hauptteil schließlich behandelt die Temperaturleitfähigkeit, d. h. die auf die Einheit der Dichte und Wärmekapazität umgerechnete Leitfähigkeit für jene Metalle, bei welchen Messungen über die Temperaturleitfähigkeit vorliegen (S. 131 bis 139). — In einem Anhang sind mehrere Tafeln zusammengestellt, die die thermische Leitfähigkeit, das Leitverhältnis und die Lorenzsche Zahl bei verschiedenen Temperaturen übersichtlich zusammengestellt enthalten; schließlich eine Zusammenstellung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit sowie deren Temperaturwandlung.

Die Darstellung ist einheitlich so durchgeführt, daß die thermische Leitfähigkeit wiedergegeben wird in unmittelbarem Anschluß an ihre Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit (Zahl von Wiedemann und Franz) und durch die Abweichung von der Lorenzschen Regel (Lorenzsche Zahl). Dadurch erhält die ganze Darstellung einen einheitlichen Zug, der auch die Benutzung des Buches und des darin in verdienstvoller Weise zusammengetragenen reichen Zahlenmaterials erleichtert. Daß den theoretischen Untersuchungen auf diesem Gebiete nur in sehr eingeschränktem Umfang Rechnung getragen ist, wird man bei dem krisenhaften Übergangszustand, in dem sich die physikalische Theorie auch auf dem vorliegenden Teilgebiet befindet, nicht mißbilligen können.

Zusammenfassend kennzeichnet Verfasser den gegenwärtigen Stand der Erkenntnis über das Wesen der Wärmeleitfähigkeit wie folgt: „ . . . es scheint fast, daß die thermische Leitfähigkeit der Metalle doch nicht unmittelbar mit der elektrischen Leitfähigkeit zusammenhängt, sondern daß sie vielleicht auch bei den Metallen, ähnlich wie bei den elektrisch nichtleitenden Kristallen, mehr mit der Dämpfung der elastischen Wellen zu tun hat und daß der Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit mehr ein indirekter ist."

K. Lichtenecker.

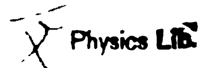
Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der ord. Professor der Astronomie an der Universität Tübingen Dr. Hans Rosenberg in gleicher Eigenschaft an der Universität Kiel, der Privatdozent an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin Dr. Alfred Berroth zum ord. Professor der Geodäsie ebenda, der Fabrikdirektor Dr. Rob. Haller in Großenhain zum Honorarprofessor in der chemischen Abteilung der Technischen Hochschule Dresden, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Wien Dr. Moritz Dolch zum ord. Professor für chemische Technologie an der Universität Halle, der ord. Professor der anorganischen Chemie an der Universität Lund Dr. O. Collenberg in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule in Stockholm (als Nachfolger von Professor Odén).

Gestorben: Der ord. Professor für Luftschiffahrt und Automobilwesen an der Technischen Hochschule Wien Dr. Richard Knoller.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye,** Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 12. | Ausgegeben am 15. Juni 1926. No. 712. Printed in Germany. | 27. Jahrgang.

INHALT:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Eingegangene Bücher.

(Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht besprochener Bücher erfolgt in keinem Falle.)

Arbeiten aus dem Elektrotechnischen Institut Karlsruhe. Bd. IV. Herausgegeben von R. Richter. 8°. X u. 358 S. Mit 202 Textabb. Berlin, J. Springer. 1925. M. 24.—.

Atti della Pontificia Accademia delle Scienze nuovi Lincei. Bd. 77. H. 1—7. 4°. 183 S. Rom, Tipografia Pontificia Nell' Istituto Pio IX. 1924.

Auerbach, F., Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre. (Aus Natur und Geisteswelt Bd. 40.) 5. Aufl. 8°. 128 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1926. Geb. M. 2.—.

Denksport, Eine Zeitschrift für geistig Regsame. Herausgeber Dr. A. Beyer. 8°. Stuttgart, Franckh'sche Verlagshdlg. 1926. Jährl. 6 Hefte. M. 4.80. Einzelheft M. 1.—.

Deutsche Südpolar-Expedition 1901—1903. Bd. V. H. 4. Herausgegeben von E. v. Drygalski. 4°. S. 347—425. Mit 10 Taf. u. 39 Textabb. Berlin, W. de Gruyter & Co. 1925. M. 52.—.

Dörr, J. N. u. A. Schlein, Hygrometertafeln. 8°. 32 S. Wien, Im Selbstverlag von Dr. A. Schlein. 1925.

Faigl, K., Ganzheit und Zahl. (Ergänzungsbände zur Sammlung Herdflamme Bd 2.) 8°. IX u. 187 S. Jena, G. Fischer. 1926. M. 6.—, geb. M. 7.—.

Franck, O., Die Allmasse. (Beihefte zu den Annalen der Philosophie und philosophischen Kritik H. 3.) Gr. 8°. XII u. 469 S. Leipzig, F. Meiner. 1926. M. 15.—, geb. M. 18.—.

Goetz, A., Physik und Technik des Hochvakuums. 2. umgearbeitete u. vermehrte Aufl. 8°. X u. 260 S. Mit 121 Abb. u. 3 Tafeln. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, A.-G. 1926. M. 16.—, geb. M. 18.—.

Granquvist, G., Isarna Vintern 1922—23. (Havsforskningsinstitutets Skrift Nr. 28). 8°. 132 S. Helsingfors, Statsrådets Tryckeri. 1925.

Granquvist, G., Regelmäßige Beobachtungen von Temperatur und Salzgehalt des Meeres im Jahre 1923. (Havsforskningsinstitutets Skrift Nr. 34). 8°. 54 S. Helsingfors, Statsrådets Tryckeri. 1925.

Günther, H., Das zweite Schaltungsbuch. 8°. 166 S. Mit 170 Abb. Stuttgart, Franckh'sche Verlagshdlg. Geb. M. 8.—.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lfrg. 187. Herausgegeben von E. Abderhalden. Abt. II Physikalische Methoden. Teil 2, H. 1. (P. Hirsch, Das Interferometer, mit 17 Abb., M. A. Schirmann, Ultramikroskopie, mit 13 Abb., H. Keßler, Refraktometrie mit 43 Abb.) Gr. 8°. S. 737—906. Berlin, Urban & Schwarzenberg. 1926. M. 7.50.

Heiskanen, W., Schwerkraft und isostatische Kompensation in Norwegen. (Veröffentlichungen des Finn. Geod. Inst. Nr. 5) 8°. 33 S.

—, Die Erddimensionen nach den Europäischen Gradmessungen. (Veröffentlichungen des Finn. Geod. Inst. Nr. 6.) 8°. 26 S.

Hinshelwood, C. N., The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems. 8°. 204 S. Oxford, The Clarendon Press. 1926.

Jurwa, R., Talassologiska Vårexpeditionen 1924. (Havsforskningsinstitutets Skrift Nr. 32.) 8°. 27 S. Helsingfors, Statsrådets Tryckeri. 1925.

Keinert, M., Gewerbliche Metallkunde. (Metallographie Bd. II, Teil 4.) Gr. 8°. IV u. 483 S. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1926. M. 38.—.

Köhler, A., Die Verwendung des Polarisationsmikroskops für biologische Untersuchungen. (Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 2, Heft 2. [Lfrg. 191.]) Gr. 8°. S. 907 bis S. 1108. Mit 113 Abb. Berlin, Urban & Schwarzenberg. 1926. M. 9.30.

Laue, M., La Théorie de la Relativité Bd. II. 8°. XVI u. 318 S. Paris. Gauthier-Villars & Cie. 1926.

Lehnhardt, R., Der Detektor und seine Anwendung für Empfang, Verstärkung und Erzeugung elektrischer Wellen. (Die Hochfrequenztechnik Bd. 8.) 8°. 95 S. Mit 62 Abb. im Text. Berlin, H. Meusser. 1926. M. 5.80.

Lübben, C., Die Antenne und ihre Verwendung in der Radiotechnik. (Die Hochfrequenztechnik Bd. 9.) 8°. 76 S. Mit 69 Abb. Berlin, H. Meuser. 1926. M. 4.80.

Memorie della Pont. Accademia delle Scienze nuovi Lincei. Bd. 7. 4°. 399 S. Rom, Scuola Tipografica „Pius X.". 1924.

Mosler, H. u. G. Leithäuser, Einführung in die moderne Radiotechnik und ihre praktische Verwendung. 2., erw. Aufl. 8°. VIII u. 363 S. Mit 298 Abb. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, A.-G. 1926. M. 22.—, geb. M. 25.—.

Palmén, E., Beobachtungen von Strom und Wind an den Leuchtschiffen im Jahre 1923. (Havsforskningsinstitutets Skrift Nr. 33.) 8°. 26 S. Helsingfors, Statsrådets Tryckeri. 1925.

Reinke, J., Das dynamische Weltbild. 8°. V u. 157 S. Leipzig, J. A. Barth. 1926. M. 4.—.

Renquvist, H., Dagliga Vattenståndsuppgifter 1923. (Havsforskningsinstitutets Skrift No. 36.) 8°. 46 S. Helsingfors, Statsrådets Tryckeri. 1925.

Rüdenberg, R., Aussendung und Empfang elektrischer Wellen. 8°. IV u. 67 S. Mit 46 Textabb. Berlin, J. Springer. 1926. M. 3.90.

Ruff, O., Anleitung zum chemischen Praktikum. 8°. IV u. 52 S. Mit 11 Abb. Leipzig, Akadem. Verlagsges. m. b. H. 1926. M. 3.60.

Singelmann, M., Störbefreiung in der drahtlosen Nachrichtenübermittlung. (Die Hochfrequenztechnik Bd. 7.) 8°. XII u. 151 S. Mit 184 Schaltungsbild. u. 55 Abb. im Text. Berlin, H. Meusser. 1926. M. 8.50.

Tams, E., Die Frage der Periodizität der Erdbeben. (Sammlung geophysikalischer Schriften Nr. 5.) 8°. IX u. 128 S. Mit 15 Fig. u. 49 Tab. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1926. M. 9.60.

Thiel, A., Physikochemisches Praktikum für Chemiker und andere Naturwissenschaftler. (Sammlung naturwissenschaftlicher Praktika Bd. 11.) Gr. 8°. XV u. 380 S. Mit 70 Textabb. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1926. M. 16.80.

Whittaker, E. T., Einführung in die Theorie der optischen Instrumente. Ins Deutsche übertragen von A. Hay. 8°. VI u. 104 S. Mit 43 Textabb. Leipzig, J. A. Barth. 1926. Geb. M. 6.—.

Wiesent, J., Repetitorium der Experimentalphysik. 2. verm. u. verb. Auflage. 8°. XII u. 178 S. Mit 86 Textabb. u. 3 Tab. Stuttgart, Ferd. Enke. 1926. M. 8.50. Geb. M. 10.—.

Witting, R., Havsforskningsinstitutets Värksamhet under År 1924. (Havsforskningsinstitutets Skrift Nr. 35.) 8°. 22 S. Helsingfors, Särtryck ur Finska Vetenskaps-Societetens Årsbok. 1925.

Witting, R. u. H. Pettersson, Thalassologische Beobachtungen im Ålands- und Schärenmeer im Juli 1922 und Juli 1923. (Havsforskningsinstitutets Skrift Nr. 30.) 8°. 39 S. Helsingfors, Statsrådets Tryckeri. 1925.



PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 12. 15. Juni 1926. Redaktionsschluß für No. 14 am 5. Juli 1926. 27. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Anomale Zerstreuung von α-Strahlen.

Von Adolf Smekal.

In einer kürzlich unter der gleichen Überschrift erschienenen Veröffentlichung haben Debye und Hardmeier die bei Aluminium und Magnesium von Bieler, sowie von Rutherford und Chadwick experimentell gefundene „unternormale" Alphastrahlzerstreuung auf eine merkliche Deformierbarkeit der dabei unter großen Winkeln streuenden Atomkerne durch das als punktförmig aufgefaßte Alphateilchen zurückzuführen versucht[1]. Diese Annahme ist auch in Wien, wo mehrfach an verwandten experimentellen Fragestellungen gearbeitet worden ist, schon seit längerer Zeit von verschiedenen Seiten in Erwägung gezogen worden[2]; unter anderem hat dies veranlaßt, daß stud. phys. E. Guth die numerische Darstellbarkeit der Beobachtungen unter Voraussetzung einer anziehenden, mit der reziproken fünften Potenz der Entfernung abnehmenden Zusatzkraft zu der gegenseitigen Kernabstoßung geprüft und in Übereinstimmung mit Debye und Hardmeier bestätigt gefunden hat. Die Befriedigung über das numerisch in der erwarteten Größenordnung liegende Ergebnis wird jedoch durch die folgenden Erwägungen etwas herabgemindert:

1. Nach den Darwinschen Rechnungen[1]) über die experimentell eingehend untersuchte Wirkung von Alphastößen in Wasserstoff sind die Dimensionen der α-Teilchen mit den errechneten Kerndimensionen von Aluminium und Magnesium vergleichbar. Überdies erweist sich das α-Teilchen als merklich anisotrop, und zwar nicht etwa im Sinne einer Deformierbarkeit, sondern in dem der Wirkung einer im Mittel zur Stoßrichtung bevorzugt orientierten, anisotropen Struktur, welche bei größerer Annäherung natürlich auch deformierbar sein mag. Voraussichtlich wird dies zur Folge haben, daß man die Kerndeformierbarkeit bei Annahme isotroper, quasi punktförmiger α-Teilchen merklich unterschätzt.

2. Im gleichen Sinne wirkt der provisorische Verzicht auf eine Berücksichtigung der wenig zahlreichen Beobachtungen, welche für hohe α-Geschwindigkeiten jenseits eines Mini-

1) P. Debye und W. Hardmeier, Physik. Zeitschr. **27**, 196, 1926.

2) Die Annahme einer Deformierbarkeit ist implizit bereits in den schematischen Betrachtungen von H. Pettersson über die „elektrostatische Induktion" bei Kernstößen enthalten, vgl. Wien. Ber. (IIa) **133**, 509, 1924 (Mitt. Ra-Inst. Nr. 172); Proc. London Phys. Soc. **36**, 134, 1924; Ark. f. Mat., Astron. o. Fysik. **19**, B, No. 2, 1925, wo auch die mögliche Bindung einer äußeren Ladung durch den gestörten Kern bereits besprochen wird.

1) C. G. Darwin, Phil. Mag. **41**, 486, 1921. Vielleicht würde es sich lohnen, die Darwinschen Betrachtungen auf deformierbare α-Teilchen auszudehnen, da ihre Stoßpartner hier einzelne Protonen, also für gegenwärtiges Wissen strukturlose Elementarladungen sind.

mums der unternormalen Zerstreuung einen raschen Anstieg zu normaler oder gar „übernormaler" Zerstreuung belegen. Wenn man die Unternormalität der Zerstreuung in Anologie mit Debyes bekannter Erklärung der van der Waalsschen Kohäsionskräfte deutet, so liegt es nahe, jene Wiederzunahme der Streuung nach Debyes Auffassung von den gegenseitigen molekularen Abstoßungskräften auf eine dynamische Struktur der Atomkerne zurückzuführen. Dies beeinträchtigt aber wiederum sehr die Möglichkeit, aus den berechneten Polarisierbarkeiten der Kerne Schlüsse auf die Häufigkeit einer eventuellen Bindung der α-Teilchen durch sie zu ziehen, denen wenigstens größenordnungsmäßige Bedeutung zugeschrieben werden kann.

3. Die Betrachtungen von Debye und Hardmeier setzen, wie auch die beiden vorstehenden Anmerkungen zu ihnen, stillschweigend voraus, daß jeder einzelne Zerstreuungsprozeß als ein vollkommen elastisch verlaufender Stoßvorgang angesehen werden darf. Für diese Annahme liefern die Ergebnisse von Bieler, Rutherford und Chadwick jedoch keinerlei Anhaltspunkte, da die Zerstreuung dort bloß in ihrer Abhängigkeit von der α-Geschwindigkeit und dem Streuwinkel geprüft wird. Wie anderseits Untersuchungen von Kirsch und Pettersson ergeben haben, ist die Reichweite der unter großen Winkeln zerstreuten, schnellsten α-Teilchen bei allen daraufhin durchgesehenen Elementen merklich kleiner als die theoretische[1]). Bedauerlicherweise liegen darüber einstweilen bloß qualitative Beobachtungen vor, so daß man vorläufig noch nicht bis zu scharf definierten, für die getroffenen Atomkerne charakteristischen Energiestufen vordringen kann. Jedenfalls ist aber sichergestellt, daß derartige Kernstöße unelastisch sind, auch Anzeichen für eine diese Vorgänge begleitende γ-Strahlemission der Kerne sind bereits mehrfach beobachtet[2]). Schon die bloße Feststellbarkeit dieser Erscheinungen zeigt, daß ihnen ein erheblicher Anteil an den beobachteten Abweichungen von der Coulombschen „Normal"streuung der α-Teilchen zukommen muß, welche die von Debye und Hardmeier gewählten Ansätze nicht zu berücksichtigen vermögen. Aber selbst wenn man alle zu γ-Strahlemission führenden Anregungsvorgänge der Kerne mit Absicht beiseite lassen wollte, wären noch immer die unter H-Strahlabgabe verlaufenen „Atomzertrümmerungsvorgänge" da, von denen, wie sich gleich zeigen wird, bloß ein Bruchteil den Typus besitzen dürfte, welchen Debye und Hardmeier allein in Betracht gezogen haben — übrigens ohne seinem Einfluß auf die numerisch bestimmten Polarisierbarkeiten der Kerne nachzugehen.

Betrachtet man die Atomkerne als quantenhafte Gebilde von ähnlicher Beschaffenheit wie die Elektronenhüllen der Atome, so ist auch schon ohne jede eingehendere experimentelle Erfahrung wahrscheinlich, daß bei ihren wechselseitigen Stoßprozessen neben den gewöhnlichen elastischen Zusammenstößen in Abhängigkeit von den jeweiligen Energie-Impulsverhältnissen auch die ganze Mannigfaltigkeit der unelastisch verlaufenden Elementarvorgänge auftritt, durch welche die Stöße zwischen ungeladenen und geladenen Atomsystemen gekennzeichnet sind: Anregung zu Strahlungsemission, Abtrennung einzelner Bestandteile eines Stoßteilnehmers, Vereinigung unter Energieabgabe in strahlender oder strahlungsloser Form. Die mit Protonenemission gleichbedeutende „Atomzertrümmerung" der Kerne mag dabei sowohl der molekularen Ionisation und Dissoziation entsprechen (verschiedene Gruppen von relativ zahlreichen, aber langsamen H-Strahlen), als auch gewissen molekularen, unter strahlungsloser Korpuskularemission vor sich gehenden Anlagerungsreaktionen (weniger zahlreiche, aber meist schnelle H-Strahlen). Tatsächlich scheinen im allgemeinen[1]) beide Arten von „Zertrümmerungsvorgängen" aufzutreten, nachdem Kirsch und Pettersson neben den von Rutherford und Chadwick, sowie von ihnen selbst bei den zertrümmerbaren Elementen zuerst gefundenen weitreichenden H-Strahlen auch noch eine viel häufigere Abgabe von langsamen H-Partikeln festgestellt haben, deren Richtungsabhängigkeit von jener der weitreichenden Strahlen überdies verschieden zu sein scheint[2]).

---

1) G. Kirsch und H. Pettersson, Wien. Ber. (IIa) **134**, 1925 (Mitt. Ra-Inst. Nr. 180), ferner das Buch „Atomzertrümmerung" (Leipzig 1926) der gleichen Verfasser, S. 104.

2) F. P. Slater, Phil. Mag. **42**, 904, 1921; P. Auger und F. Perrin, C. R. **175**, 340, 1922; M. Akiyama, Jap. Journ. of Phys. **2**, 287, 1923.

1) Da mehrfach die Ansicht aufgetreten ist, daß wenigstens alle jene „Zertrümmerungs"-Vorgänge der Elemente, welche die schnellsten H-Strahlen liefern, vom gleichen Typus sind, möge hervorgehoben werden, daß dies nach atomphysikalischen Analogien beurteilt, keineswegs mit Notwendigkeit zutreffen muß. So ist denkbar, daß die Möglichkeit einer Vereinigung von Kern und α-Teilchen von der Geradzahligkeit der Kernladung oder der Kernbestandteile (Atomgewicht) wesentlich abhängt, zumindest aber die Häufigkeit dieser „Kernsynthesen" dadurch merklich beeinflußt wird.

2) Die bisherigen Beobachtungen der langsamen H-Strahlen, welche bis auf die sorgfältige Untersuchung von E. A. W. Schmidt, Wien. Ber. (IIa) **134**, 385, 1925 (Mitt. Ra-Inst. Nr. 178) freilich bloß qualitativer Natur sind, erwecken nämlich den Anschein, als ob deren räumliche Geschwindigkeitsverteilung zumindest bei den Leichtelementen praktisch unabhängig von der Stoßrichtung sei, während die schnellen Strahlen eine deutliche Abhängig-

Was die Anregungsvorgänge der Kerne zur Strahlungsemission anbetrifft, so würde eine theoretische Erfassung ihres Einflusses auf die beobachtete Unternormalität der α-Strahlzerstreuung die Lösung eines quantentheoretischen Problemes erfordern, zu dessen Behandlung vielleicht ein ähnlicher Ansatz geeignet wäre, wie er der Heisenbergschen Quantenmechanik zugrunde liegt. Zum Unterschied von den Problemen abgeschlossener, bloß strahlungsbedingter Veränderungen fähiger Atomsysteme treten nämlich bei den Stoßvorgängen außer den Energiestufen und Übergangswahrscheinlichkeiten noch andere prinzipiell beobachtbare Bestimmungsstücke der Elementarvorgänge, wie etwa die Ablenkungswinkel auf, für welche die bisherige Form der Heisenbergschen Theorie noch unzureichend ist. Während diese Größen bei molekularen Zusammenstößen aus experimentellen Gründen meist unbeobachtbar sind, wird ihre Wahrnehmbarkeit bei den Kernstößen durch die Seltenheit und Isolierung dieser Ereignisse, zusammen mit dem beträchtlichen Ausmaß der zur Kernanregung erforderlichen Energiemengen möglich gemacht. Es war der Hauptzweck dieser Zeilen, darauf hinzuweisen, daß die „anomale" α-Strahlzerstreuung in erheblichem Maße die feineren Gesetze jener prinzipiell bedeutungsvollen Anregungsstöße mitenthalten muß, welche unter den gewöhnlichen molekularen Bedingungen experimentell auch nur indirekt kaum je verfolgbar gemacht werden können[1].

keit dieser Art aufweisen, welche von Rutherford und Chadwick durch Reichweitebestimmungen an „vorwärtigen" und „rechtwinkligen" H-Strahlen einigermaßen quantitativ festgelegt worden sind. Nach den letztgenannten Autoren sind die Anzahlen und Reichweiten der schnellen Strahlen sehr stark von den α-Geschwindigkeiten abhängig, während die langsamen Strahlen, wie Schmidt gefunden hat, innerhalb des bisher untersuchten Winkelbereiches nach Anzahl und Reichweite merklich unabhängig hiervon auftreten. Im Wilson-Apparat hat Blackett anscheinend bloß solche H-Emissionen gefunden, welchen eine Vereinigung von Kern und α-Teilchen vorangegangen ist, während Akiyama gelegentlich auch eine dreigegabelte Zertrümmerungsspur fand, bei welcher bloß eine H-Abtrennung vom Kern (Ionisations-Typus der „Zertrümmerung") vorliegen kann.

1) Als Beispiel für eine quantentheoretische Frage von prinzipiellem Interesse, welche mittels der Kernzusammenstöße experimentell entschieden werden könnte, möge hier noch auf das Problem der Existenz ungequantelter, „metastationärer" Zustände eines sonst quantenhaften Gebildes hingewiesen werden, das in neuerer Zeit im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Molekülbildung (M. Born und J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **31**, 411, 1925), sowie allgemeineren, durch die Theorie der Zerstreuung und Dispersion der Strahlung nahegelegten Betrachtungen (A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. **32**, 241, 1925; **34**, 81, 1925) entstanden ist. Wenn die schnellen, bei der „Zertrümmerung" auftretenden H-Strahlgruppen tatsächlich durch strahlungslose Protonenemission eines Kerngebildes zustande kommen, welches durch Vereinigung des getroffenen Kernes mit dem α-Teilchen gebildet wird, und dieses Kerngebilde auch nur ganz kurze Zeit in seinem dann notwendig „metastationären" Bildungszustande verweilt, so muß sich seine aus Energie- und Impulssatz ermittelbare Translationsgeschwindigkeit der Winkel- und Reichweitenabhängigkeit der schnellen H-Strahlen von den primären α-Geschwindigkeiten aufprägen. Die von G. Kirsch, Physik. Zeitschr. **26**, 457, 1925, gerade nach einem solchen Ansatz erfolgreich durchgerechnete Reichweiteabhängigkeit der „vorwärtigen" H-Strahlen aus Stickstoff (siehe auch A. Smekal, Naturwissenschaften **13**, 800, 1925) würde daher als ein Argument zugunsten der Existenz „metastationärer" Zustände betrachtet werden dürfen, falls sich dieser Ansatz auch verfeinerten Messungen, sowie der Winkelabhängigkeit gegenüber aufrechterhalten lassen sollte.

Mönichkirchen a. Wechsel, 16. April 1926.

(Eingegangen 21. April 1926.)

Über den Comptoneffekt und lichtelektrischen Effekt an polarisierten Röntgenstrahlen.

Von Fritz Kirchner.

Die gewöhnliche Wirkung der Röntgenstrahlen auf die Materie beruht bekanntlich darauf, daß bei der Absorption die einfallende Strahlungsenergie umgewandelt wird in kinetische Energie eines Elektrons und potentielle Energie des absorbierenden Atoms. Die kinetische Energie des betreffenden Elektrons ist dabei nach dem Erhaltungsgesetz der Energie gegeben durch die Differenz aus dem $h \cdot \nu$-Betrag (wobei h die Plancksche Konstante und ν die Frequenz bedeutet) der Strahlung und der Ablösungsarbeit des Elektrons vom Atom:

$$\frac{m}{2} v^2 = h \cdot \nu - A.$$

Seit der Comptonschen Entdeckung der Wellenlängenänderung bei der Streuung von Röntgenstrahlen wissen wir, daß außer beim Absorptionsprozeß auch beim elementaren Streuprozeß ein Elektron aus dem Atom herausgelöst und in Bewegung gesetzt werden kann. Die kinetische Energie eines beim Streuprozeß in Bewegung gesetzten Elektrons ergibt sich aus der lichtquantenmäßigen Auffassung des Streuprozesses unter Anwendung der Erhaltungsgesetze von Energie und Impuls und unter Vernachlässigung der (hierbei kleinen) Ablösungsarbeit zu

$$\frac{m}{2} v^2 = \frac{2 h^2 \nu^2 \sin^2 \vartheta/2}{m \cdot c^2 + 2 h \cdot \nu \cdot \sin^2 \vartheta/2},$$

wobei ϑ den Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl bedeutet.

Die beiden angeführten Gleichungen geben uns den Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie, die ein Elektron aus einer definierten

(monochromatischen) Röntgenstrahlung übernehmen kann, und der Frequenz bzw. der Wellenlänge dieser Strahlung. (Die Gleichungen sind zum Teil quantitativ — durch die magnetischen Elektronenspektren de Broglies und anderer — zum Teil wenigstens qualitativ durch Reichweitenmessungen in der Wilsonschen Nebelkammer experimentell bestätigt worden.) Nun gehört aber zu einem „definierten" elementaren Röntgenstrahl nicht nur eine bestimmte Wellenlänge, sondern auch ein definierter Polarisationszustand, und damit drängt sich sofort die Frage auf: wie hängt die Bewegung der beim Absorptions- oder Streuprozeß aus dem Atom herausgelösten Elektronen mit dem Polarisationszustand der Strahlung zusammen?

Eine Möglichkeit zur experimentellen Untersuchung dieser Frage bietet die Wilsonsche Nebelkammermethode. Statt die Strahlen direkt von der Röntgenröhre in die Kammer eintreten zu lassen, ist es nur notwendig, solche Strahlen zu verwenden, die bereits unter einem Winkel von 90^0 gestreut, also polarisiert sind. Die photographischen Aufnahmen werden dann nicht, wie üblich, in einer Richtung senkrecht zum Strahl, sondern in der Strahlrichtung (und zwar dem Röntgenstrahl entgegen) gemacht. Die benutzte Expansionskammer (Durchmesser 13 cm, Höhe 6 cm) ist ähnlich der ursprünglich von C. T. R. Wilson verwendeten Form. Die Röntgenstrahlen werden von einer technischen Röhre mit Wolframantikathode (Therapieröhre der Röntgenröhrenfabrik München) geliefert, die mit der Siemensschen Stabilivoltanlage betrieben wird. Röhre und Expansionskammer sind mit 4 mm, bzw. 2 mm dicken Bleiwänden umgeben. Durch ein Loch im ersten Bleikasten fällt die Strahlung von der Antikathode auf den Streukörper, einen Paraffinblock, und von da unter einem Winkel von 90^0 durch ein Loch im zweiten Bleikasten in die Wilsonkammer, wo sie zum Teil entweder von neuem gestreut oder absorbiert wird. Die Beleuchtung der Expansionskammer geschieht durch Explosion eines 0,1 mm dicken Wolframdrahtes mittels Kondensatorentladung; zwei hintereinandergeschaltete Kondensatoren von je 115000 cm werden mittels einer 10plattigen Influenzmaschine auf etwa 35000 Volt aufgeladen und zur Beleuchtung plötzlich durch den Wolframdraht entladen. Als photographische Kamera dient eine Stereokamera, 6×13 cm, mit Zeiß-Tessar-Objektiven (Öffnung 1 : 4,5). Zur Auslösung der einzelnen für eine Aufnahme notwendigen Ereignisse in den richtigen Zeitabständen dient ein schweres Sekundenpendel, das einen breiten Bleischirm mit einem Schlitz trägt und außerdem folgende elektrische Kontakte betätigt:

1. Ein Relais wird geschlossen, welches den Abschlußpfropfen vom Vorvakuum unter dem Expansionskolben wegreißt — dadurch wird die Expansion bewirkt.

2. Ein Schalter wird geöffnet, der das an der Expansionskammer liegende elektrostatische Feld (110 Volt) entfernt.

3. Ein zweites Relais wird geöffnet, das dadurch die Kondensatorentladung durch den Wolframdraht gehen läßt: Beleuchtung der Kammer.

Zwischen 2. und 3. passiert der oben genannte Schlitz des mit dem Pendel bewegten Bleischirms den Röntgenstrahlengang und läßt ein Bündel auf den Streukörper und von da in die Wilsonkammer fallen. Bevor das Pendel in Tätigkeit gesetzt wird, wird der Verschluß der mit der Expansionskammer im lichtdichten Bleikasten stehenden Kamera von außen geöffnet; nach Beendigung der Aufnahme wird die Kamera ebenso wieder geschlossen.

I. Streuelektronen.

Zur Erzielung einigermaßen gut ausmeßbarer Streuelektronenspuren wird relativ harte Röntgenstrahlung verwendet; während an der Röhre eine Spannung von 140—160 Kilovolt liegt, wird die Strahlung noch durch 2,4 mm Kupfer und 2 mm Aluminium filtriert. Eine orientierende spektrale Untersuchung dieser Strahlung mit einem Seemannspektrographen zeigte, daß praktisch keine langwelligere Strahlung als 0,2 Å.-E. vorhanden ist. (Auch eine Überschlagsrechnung ergibt, daß schon eine Strahlung von 0,25 Å.-E. nach Durchgang durch 2,4 mm Kupfer und 2 mm Aluminium auf weniger als $^1/_{60}$ der ursprünglichen Intensität reduziert wird.) Bei solcher kurzwelligen Strahlung werden schon an sich relativ selten Absorptionselektronen ausgelöst; außerdem haben diese eine ganz extrem große Reichweite. Läßt man solche extrem lange Elektronenspuren bei der Auswertung der Aufnahmen unberücksichtigt, dann ist man sicher, nur Rückstoßelektronen des Streuprozesses vor sich zu haben. Auf der andern Seite wird die Auswertung dadurch etwas erschwert, daß die Rückstoßelektronen überwiegend eine starke Vorwärtskomponente in ihrer anfänglichen Bewegungsrichtung besitzen. Was uns hier interessiert, ist aber nicht die Anfangsrichtung des Elektrons in bezug auf die Strahlrichtung, sondern in bezug auf die Richtung des elektrischen Vektors der polarisierten Strahlung. Die Auswertung hat also den Winkel zu bestimmen, den die Anfangsrichtung des Elektrons — projiziert auf eine Ebene senkrecht zur Strahlrichtung (= Ebene der photographischen Platte) — mit

der Richtung des elektrischen Vektors bildet. Das Resultat der Auswertung[1]) einer Serie von Stereoaufnahmen ist eine Kurve von der folgenden Form:

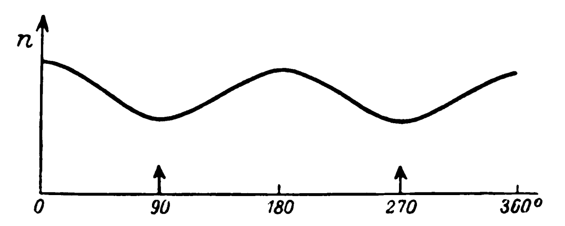


Fig. 1. Häufung der Streuelektronen ⊥ zum elektrischen Vektor (↑ elektrischer Vektor).

Die Kurve stellt die Zahl der Streuelektronen dar, die eine bestimmte Anfangsrichtung haben; der Winkel, den diese Anfangsrichtung mit dem elektrischen Vektor (in der Ebene der photographischen Platte) bildet, ist als Abszisse aufgetragen. Die Lage des elektrischen Vektors ist durch Pfeile markiert. Die Kurve zeigt, daß die Mehrzahl der Rückstoßelektronen eine Bewegungskomponente senkrecht zum elektrischen Vektor besitzen.

Wie ist dieses Resultat zu verstehen? Vom klassischen Standpunkt aus betrachtet, existiert bei einer linear polarisierten Lichtwelle keine Ursache zu einer Bewegung des Elektrons senkrecht zum elektrischen Vektor (das Elektron schwingt nach der klassischen Vorstellung in Richtung des elektrischen Vektors und kann höchstens durch den Strahlungsdruck in der Strahlrichtung selbst fortbewegt werden!).

Nach der Lichtquantentheorie ist die Bewegungsrichtung des „Rückstoßelektrons" dadurch gegeben, daß sie mit einfallendem Strahl und gestreutem Strahl in einer Ebene liegen muß (wegen des Impulserhaltungssatzes). Da hier zu jedem gestreuten Strahlenquant ein Rückstoßelektron gehört, muß die Richtungsverteilung der Elektronen in bezug auf den elektrischen Vektor des Primärstrahls dieselbe sein, wie die Intensitätsverteilung der Streustrahlung in bezug auf diesen Vektor. Nun zeigt aber anderseits nach der klassischen Theorie der Streuung und nach den Beobachtungen Barklas die Intensität der Streustrahlung unter den vorliegenden Bedingungen ein Maximum in der Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor und ein Minimum in der Richtung des elektrischen Vektors. Also muß auch die Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor zu einer Vorzugsrichtung für die ausgelösten Elektronen werden. Die Intensität der Streustrahlung in einer Ebene senkrecht zum Primärstrahl ist als Funktion des Winkels ϑ zwischen Streustrahl und elektrischem Vektor gegeben durch

$$J_\vartheta = J_0 \cdot \sin^2 \vartheta.$$

Nun messen wir aber nicht nur Elektronen aus, die solcher spezieller Streustrahlung entsprechen, sondern alle Rückstoßelektronen. Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Intensitätsverteilung der Streustrahlung die gewöhnliche klassische ist, erhält man dann durch eine einfache Integration für die Zahl der unter einem Winkel ϑ — wieder in der Ebene der photographischen Platte gemessen — wegfliegenden Elektronen einen Wert

$$n_\vartheta = \text{const.} \times (1 + \sin^2 \vartheta).$$

Dieses Resultat ist innerhalb der bisherigen Genauigkeit der Ausmessung in Übereinstimmung mit dem Ergebnis des Experiments.

II. Absorptionselektronen.

Zur Untersuchung des Absorptionsprozesses an polarisierten Röntgenstrahlen ist eine Röhrenspannung von 50—60 Kilovolt am geeignetsten. Die Strahlung wird ungefiltert verwendet, da ja die Länge jeder einzelnen Spur selbst ein Maß für die Wellenlänge der dabei absorbierten Strahlung liefert (Streuelektronen stören in diesem Spannungsbereich nicht, weil sie noch sehr kurze Reichweite haben). Die Ausmessung ist hier zuverlässiger, weil die Photoelektronen (vgl. z. B. Loughridge, Phys. Rev. **26**, 697, 1925) in ihrer Mehrzahl eine Anfangsrichtung haben, die nahezu in der Ebene der photographischen Platte (senkrecht zum Strahl) liegt. Das Resultat der Ausmessung von 85 Spuren ist in der folgenden Kurve gegeben:

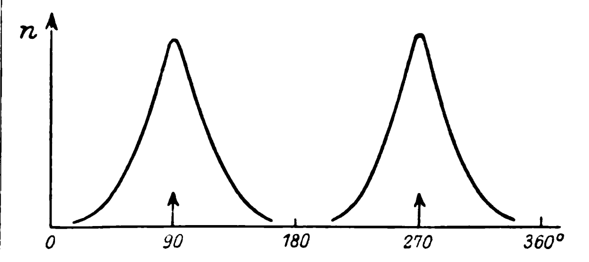


Fig. 2. Starke Häufung der Absorptionselektronen in Richtung des elektrischen Vektors.

Die aus der Kurve ersichtliche Häufung der Photoelektronen in der Richtung des elektrischen Vektors wird noch deutlicher, wenn wir das Resultat in Form eines Polardiagramms darstellen:

1) Näheres über das Auswertungsverfahren wird demnächst in einer ausführlichen Arbeit mitgeteilt werden.

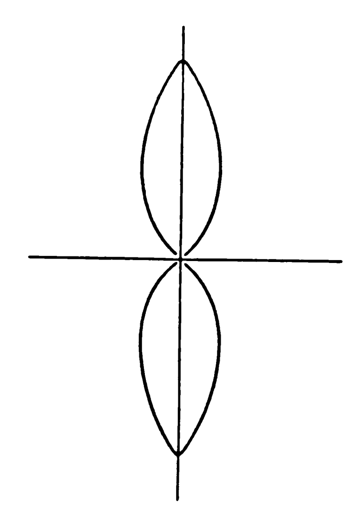


Fig. 3. Absorptionselektronen (vgl. Fig. 2).
↕ elektrischer Vektor
↔ magnetischer „

Diese Konzentration der Photoelektronen in die Richtung des elektrischen Vektors ist qualitativ in derselben Weise schon von F. W. Bubb (Phys. Rev. **23**, 137, 1924) festgestellt worden. Es ist nun bemerkenswert, daß auch im Falle der Photoelektronen nur eine Häufung in einer bestimmten Richtung vorliegt, und nicht die Photoelektronen ausschließlich streng in der Richtung des elektrischen Vektors ausgelöst werden.

Über den Mechanismus der Auslösung von Photoelektronen ist theoretisch nichts bekannt; es liegt aber nahe, an einen Einfluß der Bindungsfestigkeit[1]) bzw. der momentanen Bewegungsrichtung des Elektrons im Atom zu denken. Wenn aber ein solcher Einfluß wirklich besteht, dann sollte auch die Stärke der Häufung von der $h \cdot \nu$-Energie der gerade absorbierten Strahlung abhängen. Zur qualitativen Untersuchung dieser Frage habe ich die ausgewerteten Spuren in zwei Gruppen geteilt: Solche, die länger als 12 mm (entsprechend einer Spannung von ungefähr 23000 Volt) und solche, die kürzer als 12 mm sind. Die Auszählung ergibt dann folgendes: Innerhalb eines Winkelbereiches von 30° (je 15° rechts und links vom elektrischen Vektor!) liegen

von 47 kurzen Photoelektronenspuren . . . . 27, also 57 Proz.,
von 38 langen Photoelektronenspuren . . . . 23, „ 60 „

innerhalb eines Winkelbereiches von 15° liegen

von 47 kurzen Spuren . . 17, also 36 Proz.,
„ 38 langen Spuren . . 15, „ 39 „

Die Häufung ist also offenbar bei langen und kurzen Spuren in erster Näherung gleich stark; die kleinen Unterschiede in den ganz rechts stehenden Prozentzahlen liegen wegen der relativ kleinen Anzahl der ausgemessenen Spuren noch innerhalb der Fehlergrenzen der statistischen Methode.

1) Die Bindungsenergie des Elektrons — meist K-Absorption des Stickstoffs $\sim$ 350 Volt — ist freilich gegenüber der $h\nu$-Energie der ankommenden Strahlung sehr klein.

Zusammenfassung.

Die Nebelspuren der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen werden in der Strahlrichtung stereoskopisch photographiert. Für die Projektion der Anfangsrichtung auf die Ebene der photographischen Platte (d. h. auf eine Ebene senkrecht zum Strahl) ergibt sich dann für die Comptonschen Streuelektronen eine Häufung der Spuren senkrecht zum elektrischen Vektor, und für die Absorptionselektronen eine starke Häufung in Richtung des elektrischen Vektor. Für die Absorptionselektronen ergibt sich in erster Näherung keine Abhängigkeit der Stärke der Häufung von der Härte der Strahlung.

München, Physikal. Institut der Universität, April 1926.

(Eingegangen 26. April 1926.)

Zur Theorie der Elektrolyte. I.

Von Lars Onsager.

§ 1. Einleitung. Debye und Hückel haben vor einiger Zeit den Einfluß der interionischen Kräfte auf die thermodynamischen Eigenschaften sowie auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten theoretisch berechnet[1]).

Die Theorie der thermodynamischen Eigenschaften leistet nun gewissermaßen mehr als diejenige der Leitfähigkeit. Es wird nämlich z. B. für die Abhängigkeit der osmotischen Koeffizienten von der Konzentration der für hinreichend verdünnte Lösungen gültige Ausdruck:

$$g = 1 - \alpha \sqrt{c} \qquad (1)$$

abgeleitet, wobei im Koeffizienten α außer Temperatur, Wertigkeiten der Ionen und Dielektrizitätskonstante der Lösung nur universelle Konstanten eingehen. Für den Leitfähigkeitskoeffizienten erreichen es die Autoren, die empirisch längst bekannte Formel:

$$f_\lambda = 1 - k \sqrt{c} \qquad (2)$$

1) Diese Zeitschrift **24**, 185, 305, 1923.

theoretisch zu begründen, aber der Koeffizient k muß den Messungen selbst entnommen werden, und läßt sich nur der Größenordnung nach in ähnlicher Weise wie α in Formel (1) von vornherein bestimmen.

Debye und Hückel haben gezeigt, daß die gegenseitige Geschwindigkeitsverminderung der Ionen durch zwei wesentlich verschiedene Vorgänge bewirkt wird.

Erstens wird bei der Wanderung der Ionen das thermische Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Konfigurationen derselben gestört, und diese Störung wird von der Wärmebewegung mit nur endlicher Geschwindigkeit wieder ausgeglichen. Es stellt sich ein stationärer Zustand ein, derart, daß die durchschnittliche Ladungsverteilung in der Umgebung jedes einzelnen Ions unsymmetrisch wird, und das von dieser unsymmetrischen Ladungsverteilung herrührende Feld wirkt dem äußeren Spannungsgefälle entgegen. Dieser Effekt ist von Debye und Hückel als Ioneneffekt bezeichnet. Der Betrag der so bewirkten Leitfähigkeitsverminderung entspricht, wie wir an anderer Stelle zeigen werden, in einem Elektrolyten aus nur zwei Ionenarten der resultierenden Kraft, welche von der Gesamtheit aller Anionen auf die Gesamtheit aller Kationen ausgeübt wird.

Der zweite Effekt kommt dadurch zustande, daß die Ionen noch in relativ großer Entfernung das Lösungsmittel nach den hydrodynamischen Gesetzen für zähe Medien mitschleppen. Es befinden sich nun in der Umgebung eines Ions vorzugsweise Ionen entgegengesetzten Vorzeichens, so daß sich das betrachtete Ion nicht relativ zu einem ruhenden, sondern zu einem im Gegenstrom bewegten Lösungsmittel zu bewegen hat. Zufolge dessen wird die Geschwindigkeit des Ions kleiner sein als diejenige, welche der dem Ion aufgelegten elektrischen Kraft, bzw. der von dem Ion auf das Lösungsmittel übertragenen Reibungskraft, entspricht. Debye und Hückel fassen den Vorgang formell als eine Vergrößerung der Reibungskraft auf.

Für beide Effekte ist die bewirkte Verminderung der Leitfähigkeit der Wurzel aus der Konzentration proportional, in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Indessen ist die theoretisch berechnete Proportionalitätskonstante in den meisten Fällen größer als die experimentell beobachtete. Die Autoren deuten diese Diskrepanz dahin, daß man bei den Ionen nicht mehr mit den hydrodynamischen Gesetzen rechnen darf.

Wir werden im folgenden zeigen, daß eine angenommene Ungültigkeit der Gesetze von Stokes in unmittelbarer Nachbarschaft der Ionen das Grenzgesetz der Leitfähigkeit nicht beeinflußt. Es heißt dies, daß der Koeffizient k in Formel (2) theoretisch berechenbar sein muß, indem für den von Debye und Hückel eingeführten „elektrophoretischen Radius" überall derjenige, den man aus der Beweglichkeit des Ions berechnet, zu setzen ist. Wenn man nun nach den Formeln dieser Autoren durchweg zu große k berechnet, so ist die Ursache in der Berechnung der Ionenkräfte zu suchen. Es zeigt sich in der Tat, daß die Stationaritätsgleichungen, mit deren Hilfe der Ioneneffekt berechnet wurde, unvollständig sind; aus diesem Grunde treten in der Entwicklung auch einige Formeln auf, die sich gegenseitig widersprechen. Es gelingt indessen, das von Debye und Hückel eingeführte, sehr leistungsfähige Approximationsprinzip so zu erweitern, daß es auch für die Aufstellung der vollständigen Stationaritätsbedingungen in auswertbarer Form dienen kann. Wir werden sehen, daß die Werte, die man so für $1 - f_\lambda$ berechnet, durchweg mit den Beobachteten stimmen.

A. Die Elektrophorese.

§ 2. **Voraussetzungen und Problemstellung.** Es erscheint zwar sehr bedenklich, die gewöhnlichen hydrodynamischen Gesetze auf Ionen zu verwenden; indessen müssen die Vorgänge, welche die Abweichungen von diesen Gesetzen bedingen, überwiegend auf die unmittelbare Nachbarschaft des Ions beschränkt sein. Schon einigermaßen große Ionen, wie z. B. die Ionen der von P. Walden untersuchten Elektrolyte $N(C_2H_5)_4J$ und $N(C_2H_5)_4C_6H_2 \cdot O\,(NO_2)_3$, scheinen sich dem Gesetz von Stokes in vielen Hinsichten sehr genau zu fügen. Es dürfte somit durchaus berechtigt sein, wenn wir außerhalb eines gewissen Abstandes vom Ion, von etwa zwei oder drei Moleküldiametern des Lösungsmittels, genaue Gültigkeit der hydrodynamischen Gesetze annehmen.

Wir wenden uns der Aufgabe zu, die Einflüsse vom äußeren und vom inneren Teil der Ionenatmosphäre auf das Stromsystem in der Umgebung des Ions getrennt zu ermitteln.

Stellen wir uns das Problem vor. Wir denken uns das Ion kugelförmig, und die umgebende Ladungsdichte der Ionenatmosphäre kugelsymmetrisch verteilt[1]).

Das Ion hat die Ladung e_j, und den Ra-

1) Diese Annahme ist unwesentlich. Das Ion wird jede Orientierung gleich oft annehmen; die mittlere Verteilung ist somit für alle Fälle genau kugelsymmetrisch. Die wegen Wanderung der Ionen entstehende Unsymmetrie der Ladung ist, wie Debye und Hückel gezeigt haben, für kleine Konzentrationen ohne Einfluß auf die Elektrophorese.



dius b; wir wissen von ihm, daß es, wenn in der Flüssigkeit keine Kräfte angreifen, unter dem Einfluß der äußeren Kraft $\mathfrak{K}$ mit der Geschwindigkeit

$$\frac{\mathfrak{K}}{\varrho_j}$$

wandert. Der so definierte Reibungskoeffizient ϱ_j läßt sich aus der auf unendliche Verdünnung extrapolierten Wanderungsgeschwindigkeit des Ions berechnen. Die Ionenatmosphäre beginnt

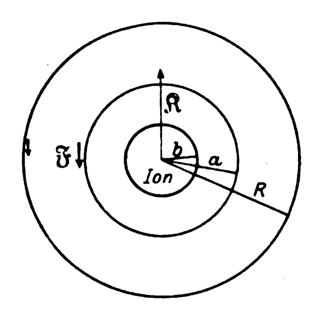


Fig. 1.

in einem gewissen Abstand vom Ion; wir bezeichnen denselben mit a, und nehmen entsprechend der zweiten Näherung von Debye und Hückel, indem wir den endlichen Ionendurchmesser berücksichtigen, für die Ladungsdichte den Wert

$$-\frac{e_j}{4\pi}\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}\varkappa^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}$$

an; es bedeutet darin r den Abstand vom Ion, und es wird nach Debye und Hückel die von ihnen eingeführte, der Wurzel aus der Verdünnung proportionale mittlere Dicke der Ionenatmosphäre gleich $\frac{1}{\varkappa}$ gesetzt. Wir erhalten dann, bei der äußeren Feldstärke $\mathfrak{E}$, für die Volumkraft:

$$\mathfrak{F} = -\mathfrak{E}e_j\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}\frac{\varkappa^2}{4\pi}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} = -A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \quad (3)$$

Die Kraft ist überall dem äußeren Feld parallel.

§ 3. Untersuchung des Stromsystems für den Fall, daß die gewöhnlichen hydrodynamischen Gesetze überall in der Flüssigkeit gelten. Wir setzen die Grenzbedingungen in einer von der üblichen etwas abweichenden Form an, nämlich einfach:

Die Geschwindigkeit soll in unendlicher Entfernung verschwinden. Alle an die Oberfläche des Ions grenzenden Flüssigkeitsteilchen sollen dieselbe Geschwindigkeit haben. Die totale Kraft auf das Ion soll gleich $\mathfrak{K}$ sein.

Die Gleichungen von Stokes lauten nun, wenn $\mathfrak{v}$ = Geschwindigkeit, p = Druck, η = Viskosität der Flüssigkeit:

$$\left.\begin{aligned}\eta \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{v} &= -\operatorname{grad}p + \mathfrak{F}\\ \operatorname{div}\mathfrak{v} &= 0\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Wir dürfen immer das Stromsystem in zwei Teile zerlegen:

$$\mathfrak{v} = \mathfrak{v}_1 + \mathfrak{v}_2$$

derart, daß $\mathfrak{v}_1$ dem Fall

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{K}_1 &= \mathfrak{K}\\ \mathfrak{F}_1 &= 0\end{aligned}\right\}$$

$\mathfrak{v}_2$ dem Fall

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{K}_2 &= 0\\ \mathfrak{F}_2 &= \mathfrak{F}\end{aligned}\right\}$$

entsprechen. Eine solche Zerlegung ist auch dann zulässig, wenn die Gleichungen (4) nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit die Tatsachen beschreiben, sofern nur das Ohmsche Gesetz gilt.

Was wir letzten Endes suchen, ist nur die Geschwindigkeit des Ions. Wir kümmern uns deshalb nicht um die Einzelheiten im Stromsystem $\mathfrak{v}_1$, sondern stellen einfach fest, daß die Kraft $\mathfrak{K}$ dem Ion die Geschwindigkeit

$$V_1 = \frac{\mathfrak{K}}{\varrho_j}.$$

erteilt, und suchen weiter den Anteil V_2, den das Kräftesystem $\mathfrak{F}$ zur Geschwindigkeit des Ions liefert.

Dafür zerlegen wir die Ionenatmosphäre in dünne konzentrische Kugelschalen, und untersuchen das Stromsystem $d\mathfrak{v}_2$, das von den zwischen den Abständen r und $r+dr$ vom Ion angreifenden Kräften herrührt. Wir gelangen sofort zum Ziel, wenn wir die Resultate von Stokes über die Bewegung der Kugel heranziehen. Nach Stokes bewegt sich bekanntlich eine Kugel vom Radius r unter Einwirkung der Kraft P mit der Geschwindigkeit

$$\frac{P}{6\pi\eta r}$$

durch die Flüssigkeit. Die pro Flächeneinheit von der Flüssigkeit auf die Kugel übertragene Kraft, die sich aus Druck und Reibungskraft zusammensetzt, ist dabei gleichmäßig über die Kugeloberfläche verteilt, und für alle Teile derselben der Bewegungsrichtung parallel und entgegengesetzt gerichtet[1]).

1) Vgl. Lamb. Hydrodynamics. Dritte Ausgabe S. 552.

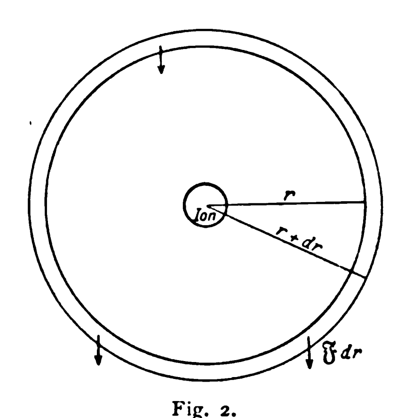


Fig. 2.

Es ist eben eine solche Kräfteverteilung, die uns bei dem obigen Problem begegnet. Die Kräfte sind parallel gerichtet und gleichmäßig verteilt, und betragen pro Flächeneinheit

$$\mathfrak{F} dr = -A \frac{e^{-\varkappa r}}{r} dr.$$

Wir folgern, daß sich das Innere der Kugelschale unter dem Einfluß des betrachteten Kräftesystems wie eine starre Kugel durch die Flüssigkeit bewegen wird. Es ist dabei ganz gleichgültig, daß sich innerhalb der Schale ein starres Gebilde, nämlich das Ion, befindet. Das Resultat bleibt auch bei der Annahme von einem beliebigen Reibungsmechanismus innerhalb der Kugelschale bestehen. Es ist nur notwendig, daß außerhalb derselben die gewöhnlichen hydrodynamischen Gesetze gelten.

Der Gesamtbetrag der Kräfte, die in der Kugelschale angreifen, ist gleich

$$4\pi r^2 \mathfrak{F} dr.$$

Diese Kraft erteilt der eingeschlossenen Flüssigkeitskugel, somit auch dem Ion, die Geschwindigkeit:

$$\left. \begin{aligned} dV_2 &= \frac{4\pi r^2 \mathfrak{F} dr}{6\pi\eta r} = \frac{2 r \mathfrak{F} dr}{3\eta} = \\ &= -\frac{2}{3\eta} A e^{-\varkappa r} dr \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die Geschwindigkeiten außerhalb der Kugelschale interessieren uns wieder nicht; man kann dieselben ohne weiteres den Formeln von Stokes entnehmen. Um die durch das gesamte Kräftesystem $\mathfrak{F}$ bewirkte Geschwindigkeit des Ions zu finden, brauchen wir nur (5) zu integrieren. Wir erhalten:

$$\left. \begin{aligned} V_2 &= \int_{r=a}^{\infty} dV_2 = -\int_{r=a}^{\infty} \frac{2}{3\eta} A e^{-\varkappa r} dr = \\ &= -\frac{2}{3\eta} A \frac{1}{\varkappa} e^{-\varkappa a} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

oder mit Rücksicht auf (3):

$$V_2 = -\frac{\mathfrak{E} e_j}{6\pi\eta} \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a}. \quad (7)$$

§ 4. Erweiterung der Voraussetzungen. Wir lassen jetzt die Annahme von der unbeschränkten Gültigkeit der hydrodynamischen Gesetze fallen, und fordern nur, daß dieselben außerhalb des Abstandes R von der Ionenmitte streng gelten sollen. Der Anteil, den die in größerer Entfernung angreifenden Kräfte zu V_2 liefern, ist immer noch mit Hilfe von (5) zu berechnen. Es ergibt sich sofort dafür:

$$\left. \begin{aligned} V_2' &= \int_{r=a}^{\infty} dV_2 = -\frac{2}{3\eta} A \frac{1}{\varkappa} e^{-\varkappa R} = \\ &= -\frac{\mathfrak{E} e_j}{6\pi\eta} e^{-\varkappa(R-a)} \frac{\varkappa}{1+\varkappa a} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Für hinreichend kleine $\varkappa$ können wir die Glieder höherer Ordnung vernachlässigen, so daß man erhält:

$$V_2' \cong -\frac{\mathfrak{E} e_j}{6\pi\eta} \varkappa. \quad (9)$$

Für die innerhalb des Abstandes R angreifenden Kräfte läßt sich zeigen, daß ihr Gesamtbetrag bei kleinen Konzentrationen proportional $\varkappa^2$ ist, da:

$$\int_a^R 4\pi r^2 A \frac{e^{-\varkappa r}}{r} dr \cong \int_a^R 4\pi r A e^{-\varkappa a} dr =$$
$$= 4\pi A e^{-\varkappa a} = \frac{1}{2} \mathfrak{E} e_j \frac{\varkappa^2}{1+\varkappa a}.$$

Beim Übergang von der Kraft zur Geschwindigkeit tritt ein Proportionalitätsfaktor auf, von dem wir nichts anderes wissen, als daß er immer endlich bleibt. Daraus schließen wir, daß der von diesen Kräften gelieferte Beitrag zur Geschwindigkeit des Ions bei kleinen Konzentrationen wenigstens ebenso schnell wie der Gesamtbetrag der Kräfte abnimmt, d. h. proportional $\varkappa^2$ ist. Dann dürfen wir ihn aber bei kleinen Konzentrationen neben V_2', das proportional mit $\varkappa$ verschwindet, vernachlässigen. Es gibt demnach bei kleinen Konzentrationen:

$$V_2 \cong V_2' \cong -\frac{\mathfrak{E} e_j \varkappa}{6\pi\eta}. \quad (10)$$

Wir erhalten somit für die Geschwindigkeit des Ions in erster Näherung[1]):

$$V = V_1 + V_2 = \frac{\mathfrak{K}}{\varrho_j} - \frac{\mathfrak{E} e_j \varkappa}{6\pi\eta} \quad (11)$$

1) Die Formel (11) ist nicht neu; man erhält dieselbe ohne weiteres aus derjenigen von Debye und Hückel, wenn man den „elektrophoretischen Radius" dieser Autoren mit dem nach Stokes aus der Beweglichkeit der Ionen berechneten Radius identifiziert. Man vergleiche E. Hückel, „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften" III, 267 (1924). Fußnote.

und diese Formel muß, wenn die gewöhnlichen hydrodynamischen Gesetze außerhalb einer gewissen Entfernung vom Ion streng gelten, das Grenzgesetz der Elektrophorese genau darstellen. Die Geschwindigkeit eines Ions wird danach durch Elektrophorese um einen seiner Ladung und der Wurzel aus der gesamten Ionenstärke proportionalen, von seiner Beweglichkeit in erster Näherung unabhängigen Betrag vermindert.

§ 5. Orientierende Untersuchung über den Einfluß der Elektrophorese auf die Leitfähigkeit. Nach Debye und Hückel ist

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \Sigma n_i e_i^2,$$

wenn D die Dielektrizitätskonstante, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, n_i die Anzahl der in einer Volumeneinheit enthaltenen Ionen von der Sorte i und e_i ihre Ladungen bedeuten. Für einen ein-einwertigen Elektrolyten in Wasser von 18^0 C wird, wenn wir nach Drude $D = 81{,}3$ setzen:

$$\varkappa = 0{,}3319 \cdot 10^8 \sqrt{\gamma}$$

(γ = molare Konzentration). Es berechnet sich in diesem Falle für die elektrophoretische Geschwindigkeitsverminderung jedes Ions, indem $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ e. st. E., $\eta = 0{,}01055$, bei einem Potentialgefälle von 1 Volt pro cm:

$$\Delta v = 0{,}000265 \sqrt{\gamma}$$

bzw. eine Verminderung der molaren Leitfähigkeit jedes einzelnen Ions um den Betrag

$$\Delta l_1 = \Delta l_2 = 25{,}6 \sqrt{\gamma}.$$

Die molare Leitfähigkeit des Elektrolyten wird demnach z. B. in 0,01 molarer Lösung, unabhängig von ihrem totalen Betrag, um rund 5 Einheiten herabgesetzt, was für HCl 1,3 Proz., für KCl etwa 4 Proz., für $LiJO_3$ mehr als 7 Proz. der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ausmacht.

Es liegt hierin eine Erklärung dafür, daß bei binären Elektrolyten die am besten Leitenden auch Leitfähigkeitskoeffizienten $\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)$ besitzen, welche am wenigsten von 1 verschieden sind. Wir werden in einer folgenden Mitteilung sehen, daß, im Gegensatz zur Elektrophorese, die Ionenkräfte für alle ein-einwertigen Elektrolyte, in denen nur zwei Ionenarten vorkommen, dieselbe relative Leitfähigkeitsverminderung bewirken.

Trondhjem, Dezember 1925.

(Eingegangen 27. April 1926.)

Über die Ausbeute an sichtbarem Licht bei der Erregung von Phosphoren mit langsamen Kathodenstrahlen (Kathodofluoreszenz).

Von W. Kordatzki, A. Schleede u. F. Schroeter.

Damit eine Strahlungsquelle zur Lichtquelle wird, müssen von ihr Wellen von ganz bestimmter Länge ausgehen. Nur wenn die Wellenlänge zwischen 400 und 760 $\mu\mu$ beträgt, entsteht im menschlichen Auge eine Lichtempfindung. Die übrige von der Strahlungsquelle ausgehende Strahlung wird vom Auge nicht in Lichtempfindung umgesetzt, ist also unnütz vergeudete Energie. Daraus geht unmittelbar hervor, daß die Strahlungsquelle um so ökonomischer arbeitet, je kleiner der Anteil an unsichtbarer Strahlung ist. Diese Kennzeichnung der Ökonomie würde hinreichend sein, wenn das Auge innerhalb des ganzen Intervalls von 400 bis 760 $\mu\mu$ gleichmäßig empfindlich wäre. Dies ist jedoch nicht der Fall und muß bei der Bewertung der Strahlungsquelle als Lichtquelle ebenfalls berücksichtigt werden.

Als „energetische Ökonomie" definiert man das Verhältnis der sichtbaren Strahlungsenergie zur Gesamtstrahlung. Die energetische Ökonomie ist also gegeben durch den Quotienten:

$$\frac{\int_{400}^{760} E_\lambda \cdot d\lambda}{\int_0^\infty E_\lambda \cdot d\lambda},$$

wenn E_λ die Strahlungsenergie für den Wellenlängenbezirk $d\lambda$ zwischen den Wellen λ und $\lambda + d\lambda$ ist.

Als „photometrische Ökonomie" wird das Verhältnis von Flächenhelligkeit zur Gesamtstrahlung definiert. Die Flächenhelligkeit ist identisch mit der in Lichtempfindung umgesetzten sichtbaren Strahlungsenergie. Bei der photometrischen Ökonomie wird also die Tatsache berücksichtigt, daß gleiche Emissionsenergiemengen, wenn sie innerhalb verschiedener Spektralgebiete ausgesandt werden, in ganz verschieden hohem Maße von den Zapfen des Auges nutzbar verwertet und in Lichtempfindung umgesetzt werden. Diese Abhängigkeit wurde von Ives[1]) und Bender[2]) untersucht. Die Zapfenempfindlichkeitskurve enthält die Wellenlängen als Abszissen, die ihnen entsprechenden prozentualen Empfindlichkeiten ε_λ als Ordinaten. Für $\lambda = 550\ \mu\mu$ ist die Empfindlichkeit am größten, 100 Proz. Die photometrische Öko-

1) Ives, Phys. Rev. **35**, 401, 1912.
2) Bender, Ann. d. Phys. **45**, 105, 1914.

nomie ist demnach gegeben durch den Quotienten:

$$\frac{\int_{400}^{760} \varepsilon_\lambda \cdot d\lambda}{\int_{0}^{\infty} E_\lambda \cdot d\lambda}.$$

Schließlich ist noch die „technische Ökonomie" zu erwähnen. Diese wird definiert als das Verhältnis der Flächenhelligkeit (in Hefnerkerzen ausgedrückt) zur zugeführten Gesamtenergie. Wird bei der Lichtquelle die ganze zugeführte Energie in Strahlungsenergie (sichtbar und unsichtbar) verwandelt, so ist die technische Ökonomie — abgesehen von der Maßeinheit — identisch mit der photometrischen Ökonomie.

Da die unten zu beschreibenden Messungen sich auf die Hefnerkerzen beziehen, so soll hier noch Folgendes vorweggenommen werden: Die spektrale Energieverteilung der Hefnerlampe wurde von Tumlirz[1]), Ångström[2]) und Hertzsprung[3]) bestimmt. Die Ångströmschen Messungen beziehen sich auf die von einer Hefnerlampe in horizontaler Richtung in 1 m Entfernung pro Sekunde auf 1 qcm auffallende Energie. Die Ångströmsche Energiekurve enthält die Wellenlängen in μ als Abszissen eingetragen, die Effekte L in cal/sec als Ordinaten für das Wellenlängengebiet von 0 bis λ. Man findet also die Energie pro Sekunde für ein Intervall des Spektrums, indem man die Differenz der begrenzenden Ordinaten bildet. Für das ganze sichtbare Spektrum ist der Effekt $20{,}6 \cdot 10^{-8}$ cal/sec. Der größte Teil der Energie der Hefnerlampe wird im roten Spektralgebiet gestrahlt, d. h. also in einem Gebiet, in dem unser Auge — wie schon gesagt — die Energie nicht mehr maximal verwertet. Berücksichtigt man die Ivessche Zapfenempfindlichkeit, so findet man, daß zur Erzeugung der gleichen Helligkeitsempfindung $3{,}0 \cdot 10^{-8}$ cal/sec, also $^1/_7$ der im ganzen sichtbaren Gebiet ausgestrahlten Energie ausreichen würde, wenn die Strahlung beim Maximum der Zapfenempfindlichkeit, d. h. also in der Gegend um 550 $\mu\mu$ herum stattfinden würde. Rechnet man diese Werte um auf die gesamte, von einer Hefnerkerze in den Raum ausgestrahlte Lichtenergie, so zeigt sich, daß man mit 1 Watt rund 9 HK Helligkeitsempfindung erzeugen kann, wenn die Strahlung nur im sichtbaren Gebiet stattfindet und die spektrale Zusammensetzung der Hefnerlampe hat, dagegen rund 65 HK. Helligkeitsempfindung, wenn die Lichtquelle nur beim Reizmaximum strahlt[1]). Dieser Wert ist die höchst erreichbare technische Ökonomie. Es wird dann die gesamte zugeführte Energie in Lichtstrahlung zwischen 540 und 560 $\mu\mu$ umgesetzt. Unsere gebräuchlichen Lichtquellen sind weit von dieser idealen Höchstgrenze entfernt. Die mit Hilfe einer elektrischen Glühlampe erreichte Lichtausbeute beträgt bestenfalls 2 HK./Watt (Halbwattlampe).

Die gebräuchlichen Lichtquellen sind Temperaturstrahler und strahlen hauptsächlich im roten und ultraroten Wellenlängengebiet, d. h. also in Wellenlängen, die nichts zur Lichtempfindung beitragen. Anders liegen nun die Verhältnisse bei den festen Lumineszenzstrahlern. Diese strahlen in bestimmten abgegrenzten Wellenlängengebieten von ca. 150 $\mu\mu$ Breite, wobei das betreffende Wellenlängengebiet für das betreffende lumineszenzfähige Material charakteristisch ist. Es ist daher von Interesse, die Ökonomie besonders von solchen Lumineszenzstrahlern zu untersuchen, die in der Gegend des Reizmaximums strahlen.

Zur Erregung eines festen Lumineszenzstrahlers kann man sich zweier verschiedener Erregungsarten bedienen: Erregung mit Wellenlängen, die kürzer sind als diejenigen des ausgestrahlten Lumineszenzlichtes und Erregung durch Kathodenstrahlen. Nach den Feststellungen Lenards[2]) ist der Energieumsatz bei der Photoerregung nahezu gleich 1, d. h. es findet eine Transformierung der Wellenlängen von kürzeren nach längeren Wellen zu statt ohne Energieverlust. Da ultraviolette Strahlung zur Lichtempfindung nichts beiträgt, so könnte die Photoerregung für den Umsatz dieser Strahlung (z. B. der Hg-Resonanzlinie 253,7 $\mu\mu$)[3]) in sichtbare Strahlung nutzbringend verwertet werden. Hierfür müßte ein Erregungsmaximum des Lumineszenzstrahlers mit der ultravioletten Wellenlänge zusammenfallen. Für die Ökonomieberechnung muß in diesem Fall die Erzeugungsenergie der ultravioletten Strahlung in Betracht gezogen werden. — Für die Ökonomie des Energieumsatzes bei der Erregung von Phosphoren durch Kathodenstrahlen zur Kathodofluoreszenz liegen Messungen von Ebert[3]) und Lenard[4]) vor.

Ebert benutzt zur Lumineszenzerregung Wechselströme von hoher Frequenz, die er durch Kondensatorentladungen in der Lecherschen Anordnung herstellt. Das Lumineszenzpräparat,

1) Tumlirz, Wied. Ann. **38**, 640, 1899; Physik. Zeitschr. **5**, 156, 1904.
2) Ångström, Phys. Rev. **17**, 302, 1903; Physik. Zeitschr. **5**, 456, 1904.
3) Hertzsprung, Physik. Zeitschr. **5**, 34, 1904.

1) Vgl. hierzu Lummer, Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik S. 248. Ferner Tab. 1.
2) Lenard, Heidelb. Ber. 1914, 13. Abh. S. 63 u. 70.
3) Ebert, Wied. Ann. **53**, 158, 1894.
4) Lenard, Ann. d. Phys. (4), **12**, 449, 1903

über dessen Art keine näheren Angaben gemacht werden, befindet sich im Innern einer Glaskugel. Die beiden Hälften der Glaskugel sind mit Stanniolringen belegt. Verbindet man diese Belegungen mit der Lecherschen Anordnung, so werden abwechselnd von den beiden Belegungen Kathodenstrahlen ausgehen, die in der Mitte der Kugel, wo sich das Präparat befindet, konzentriert weden. Die Einzelheiten der Energieberechnung werden von Ebert nicht angegeben, er schätzt jedoch auf eine Energieausbeute von 25000 HK/Watt. Wir wissen jedoch heute, daß ein beliebiger Strahler niemals mehr als 65 HK/Watt zu liefern vermag. Die Energieschätzungen von Ebert müssen also sicher fehlgegriffen sein.

Lenard verwendet zu seinen Messungen eine Entladungsröhre mit ungefähr 10 cm voneinander entfernten scheibenförmigen Elektroden. Die Kathode besteht aus metallischem Zink, während auf der anderen Elektrode das Phosphormaterial mit Hilfe von Wasserglas befestigt ist. Einige Millimeter vor den Elektroden sind geerdete Drahtnetze befestigt. Läßt man nun ultraviolettes Licht von einer Zinkbogenlampe durch ein Quarzfenster hindurch auf die Zinkelektrode fallen, so werden Elektronen ausgelöst. Legt man weiter an die Zinkelektrode ein negatives Potential, so werden die Elektronen gradlinig fortgeführt und treffen auf die, das Phosphormaterial tragende Elektrode. Durch ein beliebig hohes negatives Potential, das man an die Elektrode mit dem Phosphormaterial anlegen kann, läßt sich die Geschwindigkeit der Elektronen auf dem Wege zwischen dieser Elektrode und dem unmittelbar vor ihr befindlichen geerdeten Drahtnetz beliebig variieren. Als photometrisches Vergleichsfeld dient der vom reflektierten erregenden Licht getroffene Teil des Phosphoreszenzschirmes selbst, indem die Kathodenstrahlen mit Hilfe eines kleinen Elektromagneten so weit abgelenkt werden, daß der von den Kathodenstrahlen hervorgerufene Lumineszenzfleck unmittelbar neben der vom Licht getroffenen Stelle erscheint.

Lenard wird durch diesen Kunstgriff unabhängig von den Schwankungen der Intensität des erregenden Zinkbogenlichtes. — Das Phosphormaterial ist durch Natronwasserglas auf der Elektrode befestigt. Lenard nimmt an, daß die Leitfähigkeit des Materials dann ausreicht, daß die gesamten auf den Phosphor auftreffenden Elektronen tatsächlich durch die Elektrode abgeleitet werden. Diese Annahme Lenards ist entscheidend für die Energieberechnung, doch erscheint es zweifelhaft, ob diese Annahme auch tatsächlich zutrifft. Die Elektronen passieren z. B. bei einem Versuch das unmittelbar vor der Elektrode befindliche geerdete Drahtnetz mit einer Geschwindigkeit von 1490 Volt. Da bei diesem Versuch die Elektrode auf — 1000 Volt geladen ist, so werden die Elektronen in dem Zwischenraum zwischen dem Drahtnetz und der Elektrode auf 490 Volt abgebremst und treffen mit dieser Geschwindigkeit auf das Phosphormaterial. Werden jedoch bei diesem Auftreffen Sekundärelektronen ausgelöst, so bewegen sich diese mit einer Geschwindigkeit von 1000 Volt wieder zum Netz zurück. Durch Vergleich des Lumineszenzflecks mit einer Hefnerlampe fand Lenard eine Ausbeute von 10 HK/Watt. Der Vergleich wurde nicht spektralphotometrisch durchgeführt. Dies würde jedoch größenordnungsmäßig kaum einen wesentlichen Unterschied bewirken. Die im Vergleich zu

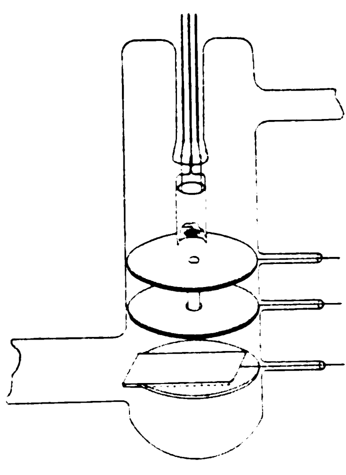


Fig. 1.

den sonstigen Lichtquellen sehr hohe Energieausbeute könnte beleuchtungstechnisch von hohem Werte werden und gab die Veranlassung dazu, die Energieausbeute erneut zu bestimmen.

Das bereits eben besprochene Bedenken, daß bei der Lenardschen Anordnung vielleicht nicht der gesamte auf das Phosphormaterial auftreffende Elektronenstrom zur Messung gelangt, veranlaßte uns von vornherein, eine andere Entladungsröhre für unsere Messungen zu benutzen. Das Entladungsrohr ist in Fig. 1 abgebildet. Als Elektronenquelle wird ein elektrisch heizbarer Platindraht von 0,17 mm Stärke und 70 mm Länge in Anwendung gebracht. Der Draht ist zu einer scheibenförmigen Spirale von ca. 4 mm Durchmesser aufgewickelt und durch zwei stärkere Platindrähte so gehalten, daß die Scheibenebene senkrecht zur Strahlungsrichtung steht. Um eine Elektronenemission bei möglichst niederer Temperatur zu erreichen, bei der vom Platindraht keine sichtbare Strahlung ausgeht, ist auf der Spirale ein Oxydüberzug nach Wehnelt

Hefnerlampe.

λ in μ	$h \cdot 10^8$ (cal sec)	ε_λ in Proz.	$\varepsilon_\lambda \cdot h \cdot 10^8$ (cal sec)
0,41–0,42	0.008	4.0	0.000
0,42–0,43	0.011	5.5	0,001
0,43–0,44	0.015	7.5	0,001
0,44–0,45	0,020	11,0	0.002
0,45–0,46	0,026	15.5	0,004
0,46–0,47	0.035	20,5	0,007
0,47–0,48	0,044	26,7	0,012
0,48–0,49	0,056	36,0	0.020
0,49–0,50	0,068	47.5	0.032
0,50–0,51	0,088	59.0	0,052
0,51–0,52	0,106	72,5	0,077
0,52–0,53	0,129	91,0	0,117
0,53–0,54	0,135	97,0	0,150
0,54–0,55	0.185	99.5	0.134
0,55–0,56	0.219	99.0	0,217
0,56–0,57	0.257	94.5	0.243
0.57–0,58	0.300	88.0	0,264
0,58–0,59	0.351	79.5	0.279
0,59–0,60	0.397	68,0	0.263
0,60–0,61	0,457	56,0	0,266
0,61–0,62	0.520	43,0	0.224
0,62–0,63	0,590	32.0	0,189
0,63–0,64	0.662	22,5	0,149
0,64–0,65	0.744	15,0	0.112
0.65–0,66	0,827	9,0	0.074
0.66–0.67	0,920	4.5	0.041
0,67–0,68	1.036	2.0	0.020
0,68–0,69	1,099	1,0	0,011
0.69–0,70	1,230	0,5	0.006
0.70–0,71	1,399	0.4	0,005
0,71–0,72	1,461	0,3	0,004
0,72–0,73	1.590	0,2	0.003
0.73–0,74	1.712	0.2	0.002
0,74–0,75	1,850	0,1	0,002
0,75–0,76	1,985	0.1	0.002
	20,6		3,0

$\Sigma h = 20{,}6 \cdot 10^{-8}$ cal/sec
$40000\pi\, \Sigma h = 26{,}6 \cdot 10^{-3}$ cal sec
$= 0{,}11$ Watt
1 Watt = 9,1 HK

$P = \Sigma \varepsilon_\lambda \cdot h = 3{,}0 \cdot 10^{-8}$ cal/sec
$Q = 40000\pi\, \Sigma \varepsilon_\lambda \cdot h = 3{,}8 \cdot 10^{-3}$ cal sec
$= 0{,}0158$ Watt
1 Watt = 63 HK

aus einem besonderen Oxydgemisch angebracht. Zur Konzentrierung der Kathodenstrahlen nach unten ist die Spirale von einem 10 mm weiten und 20 mm hohen Eisenblechzylinder umgeben. Unterhalb der Kathode sind zwei Blenden aus Eisenblech angeordnet. Die oberste Blende trägt in der Mitte eine Öffnung von 4 mm Weite, die sich nach unten zu einem Rohre fortsetzt. Das Loch der untersten Blende ist 6 mm weit. Durch diese Öffnung ragt das Rohr der obersten Blende ca. 1 mm vorstehend, jedoch ohne Berührung mit der unteren Blende. In 20 mm Abstand von der unteren Blende befindet sich der ebenfalls aus Eisenblech hergestellte Präparatenträger. Das Präparat selbst wird auf einem entsprechend geformten Eisenblech durch das Seitenansatzrohr eingeführt, worauf dieses Rohr jedes Mal zugeschmolzen wird. Beide Blenden und der Präparatenhalter sind mit Drahtdurchführungen nach außen versehen zum Zweck der Strom- und Spannungsmessung.

Bringt man nun in ein solches Rohr einen Phosphor, erdet dann Blenden und Präparatenhalter und legt darauf ein negatives Potential von 200 bis 400 Volt an die Kathode, so zeichnet sich auf dem Präparat ein kreisförmiger, scharf begrenzter Lichtfleck ab. Bei sauberem Vakuum kann man diesen Fleck stundenlang aufrechterhalten, ohne daß die Intensität des Flecks nachläßt. Bei schlechtem Vakuum zeigen sich jedoch sehr schnell Ermüdungserscheinungen und das Präparat färbt sich dunkel. Mißt man nun die durch die Drahtansätze abfließenden Ströme, so findet man, daß durch den Präparatenhalter überhaupt kein Strom abfließt, und daß es für die Intensität des Lichtflecks ganz gleichgültig ist, ob der Präparatenhalter geerdet wird oder isoliert bleibt. Der gesamte, durch das Rohr der oberen Blende hindurchgelangende und die Lumineszenz bewirkende Elektronenstrom fließt durch die untere Blende ab. Läßt man dagegen die untere Blende isoliert, so sperrt sich der



Ökonomie bei $ZnS - Cu$.

Für $a = 0{,}36$ qcm, $b = 15$ cm, $\alpha = 30^0$ und $R_\alpha = 0{,}919$ ist:

λ in μ	c	d	$n \cdot 10^8$ (cal/sec)	ε_λ	$\varepsilon_\lambda \cdot n \cdot 10^5$ (cal/sec)
0,41—0,42	4,5	23,5	0,67	4,0	0,027
0,42—0,43	4,5	38,8	1,53	5,1	0,034
0,43—0,44	4,5	45,9	2,45	7,5	0,183
0,44—0,45	4,5	45,7	3,25	11,0	0,357
0,45—0,46	4,5	39,9	3,69	15,5	0,571
0,46—0,47	4,5	50,2	6,23	20,5	1,280
0,47—0,48	4,5	55,9	8,74	26,7	2,332
0,48—0,49	4,4	73,2	14,89	36,0	5,361
0,49—0,50	4,4	83,4	20,60	47,5	9,786
0,50—0,51	4,4	67,9	21,71	59,0	12,808
0,51—0,52	4,3	55,3	21,79	72,5	15,797
0,52—0,53	4,3	39,1	18,76	91,0	17,061
0,53—0,54	4,2	24,7	14,57	97,0	14,134
0,54—0,55	4,2	16,8	11,83	99,5	11,769
0,55—0,56	4,1	8,6	7,34	99,0	7,269
0,56—0,57	4,1	3,9	3,91	94,5	3,692
0,57—0,58	4,1	2,9	3,47	88,0	2,985
0,58—0,59	4,1	1,6	2,19	79,5	1,741
0,59—0,60	4,1	1,1	1,70	68,0	1,158
0,60—0,61	4,2	0,6	1,04	56,0	0,584
0,61—0,62	4,3	0,5	0,97	43,0	0,416
0,62—0,63	4,3	0,2	0,44	32,0	0,140
0,63—0,64	4,4	0,1	0,24	22,5	0,054
0,64—0,65	4,5	0,1	0,26	15,0	0,040
			172,27		109,628

$U = \Sigma n = 172{,}27 \cdot 10^{-8}$ cal/sec $\qquad S = \Sigma \varepsilon_\lambda \cdot n = 109{,}63 \cdot 10^{-8}$ cal/sec

$$T = \frac{S}{Q} = 0{,}000287 \text{ HK}$$

Aufgewandte elektrische Energie: Stromstärke 0,001069 MA
Spannung 439,0 Volt

$E = 0{,}0004695$ Watt $= 0{,}0001122$ cal/sec

Ökonomie: energetisch $D_e = \frac{U}{E} \cdot 100 = 1{,}5$ Proz.

photometrisch $D_p = \frac{S}{E} \cdot 100 = 1{,}0$ Proz.

technisch $U = \frac{T}{E} = 0{,}6$ HK/Watt

Strom selbst bei geerdetem Präparatenträger von selbst, wobei zu berücksichtigen bleibt, daß wir nicht — wie Lenard — das Präparat zusammen mit Wasserglas auftrugen. Trotzdem wird durch diese Feststellungen unser gegen die Lenardsche Anordnung geäußertes Bedenken gestützt. Um einen Elektronenstrom von der Leuchtsubstanz zur unteren Blende zu ermöglichen, muß ein — wenn auch geringes — negatives Potential vorhanden sein. Da die Messung der Aufladung des Präparates selbst infolge seiner isolierenden Eigenschaften nicht zu ermöglichen war, ließen wir den Elektronenstrom auf eine an die Stelle des Präparats gebrachte Blechplatte treffen, ohne den Präparatenhalter zu erden und maßen die Spannungsdifferenz zwischen dem Blech und der unteren geerdeten Blende mit Hilfe eines Wulfschen Elektrometers. Es ergab sich bei etwa 440 Volt Gesamtspannung eine Potentialdifferenz von 10 Volt.

Wie bereits erwähnt, mußte für sauberstes Vakuum gesorgt werden. Um Entgasungen von den Metallteilen her zu vermeiden, wurden diese

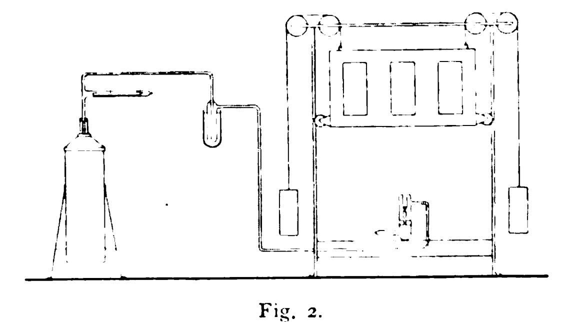


Fig. 2.

zunächst in einem besonderen Porzellanrohr im Wasserstoffstrom und dann im Kathodenstrahlvakuum je 3 Stunden bei 900° ausgeglüht. Zum Evakuieren wurde die in Fig. 2 dargestellte

Ökonomie bei $ZnSCdS - Cu$.

Für $a = 0{,}49$ qcm, $b = 15$ cm, $\alpha = 30^0$ und $R_\alpha = 0{,}191$ ist:

λ in μ	c	d	$n \cdot 10^8$ (cal/sec)	ε_λ	$\varepsilon_\lambda \cdot n \cdot 10^8$ (cal/sec)
0,41—0,42	4,5	3	0,12	4,0	0,005
0,42—0,43	4,5	5	0,27	5,5	0,015
0,43—0,44	4,5	7	0,51	7,5	0,038
0,44—0,45	4,5	15	1,45	11,0	0,160
0,45—0,46	4,5	20	2,51	15,5	0,390
0,46—0,47	4,5	27	4,57	20,5	0,937
0,47—0,48	4,5	24	5,11	26,7	1,363
0,48—0,49	4,4	28	7,75	36,0	2,791
0,49—0,50	4,4	30	10,09	47,5	4,791
0,50—0,51	4,4	33	14,36	59,0	8,472
0,51—0,52	4,3	39	20,91	72,5	15,163
0,52—0,53	4,3	40	26,11	91,0	23,760
0,53—0,54	4,2	50	40,14	97,0	38,940
0,54—0,55	4,2	55	52,71	99,5	52,440
0,55—0,56	4,1	56	65,08	99,0	64,430
0,56—0,57	4,1	41	55,91	94,5	52,840
0,57—0,58	4,1	40	63,68	88,0	56,030
0,58—0,59	4,1	24	45,32	79,5	36,030
0,59—0,60	4,1	13	27,39	68,0	18,635
0,60—0,61	4,2	8	18,94	56,0	10,615
0,61—0,62	4,3	8	21,05	43,0	9,050
0,62—0,63	4,3	4	11,94	32,0	3,821
0,63—0,64	4,4	3	9,82	22,5	2,221
0,64—0,65	4,5	2	7,19	15,0	1,079
0,65—0,66	4,5	1	4,00	9,0	0,360
0,66—0,67	4,5	1	4,45	4,5	0,200
0,67—0,68	4,6	0,8	3,92	2,0	0,078
0,68—0,69	4,6	0,5	2,60	1,0	0,026
0,69—0,70	4,7	0,3	1,71	0,5	0,009
			509,61		404,675

$U = \Sigma n = 509{,}61 \cdot 10^{-8}$ cal/sec $\quad S = \Sigma \varepsilon_\lambda \cdot n = 404{,}68 \cdot 10^{-8}$ cal/sec

$$T = \frac{S}{Q} = 0{,}00106 \text{ HK}$$

Aufgewandte elektrische Energie: Stromstärke 0,00480 MA
Spannung 439,0 Volt

$E = 0{,}002112$ Watt $= 0{,}0005046$ cal/sec

Ökonomie: energetisch $D_e = \frac{U}{E} \cdot 100 = 1{,}019$ Proz.

photometrisch $D_p = \frac{S}{E} \cdot 100 = 0{,}8$ Proz.

technisch $U = \frac{T}{E} = 0{,}5$ HK/Watt

Versuchsanordnung in Anwendung gebracht. Die gesamte Apparatur war ohne Schliffe verblasen. Es wurde mit einer Vollmerschen Stufenstrahlpumpe über Phosphorpentoxyd gepumpt, wobei das Rohr zunächst 3 Stunden lang durch eine entsprechende Überschiebheizung bis ungefähr 350^0 erhitzt wurde. Dann wurde die Quecksilberfalle mit flüssiger Luft gekühlt und nach dem langsamen Erkalten des Entladungsrohrs mit den Messungen begonnen.

Die Intensitätsmessungen der von dem Lumineszenzfleck ausgehenden Lichtintensität wurde durch spektralphotometrischen Vergleich des Lumineszenzfleckes mit der Hefnerlampe ausgeführt. Hierzu bedienten wir uns des von v. Hauer und v. Kowalski[1]) angegebenen, speziell für Lumineszenzeffekte konstruierten Spektralphotometers. Bei diesem Photometer wird die Intensität des durch eine Linse auf den Spalt des Apparates konzentrierten Lumineszenzlichts verglichen mit dem Spektrum einer kleinen, in einer Photometerkugel befindlichen elektrischen Glühlampe. Mit Hilfe zweier verschiebbarer Blenden lassen sich eng begrenzte Spektralbereiche ausblenden und durch zwei Nikolsche Prismen auf gleiche Intensität einstellen. Mit Hilfe dieses Photometers wurde nun zunächst der Lumineszenzfleck durchphotometriert und

1) v. Hauer und v. Kowalski, Physik. Zeitschr. **15**, 322, 1914.

Ökonomie bei $Zn_2SiO_4 - Mn$.

Für $a = 0{,}49$ qcm, $b = 15$ cm, $\alpha = 30^0$ und $R_\alpha = 0{,}919$ ist:

λ in μ	c	d	$n \cdot 10^8$ (cal/sec)	ε_λ	$\varepsilon_\lambda \cdot n \cdot 10^8$(cal/sec)
0,43—0,44	4,5	1,3	0,09	7,5	0,007
0,44—0,45	4,5	1,5	0,15	11,0	0,016
0,45—0,46	4,5	1,7	0,21	15,5	0,033
0,46—0,47	4,5	2,8	0,47	20,5	0,097
0,47—0,48	4,5	9,6	1,83	26,7	0,489
0,48—0,49	4,4	15,0	4,15	136,0	1,495
0,49—0,50	4,4	44,5	14,96	47,5	7,107
0,50—0,51	4,4	74,4	32,37	59,0	19,100
0,51—0,52	4,3	100,0	53,63	72,5	38,882
0,52—0,53	4,3	95,0	62,00	91,0	56,423
0,53—0,54	4,2	62,9	50,50	97,0	48,985
0,54—0,55	4,2	22,7	21,75	99,5	21,644
0,55—0,56	4,1	12,5	14,53	99,0	14,381
0,56—0,57	4,1	8,9	12,14	94,5	11,470
0,57—0,58	4,1	4,4	7,0	88,0	6,164
0,58—0,59	4,1	1,7	3,17	79,5	2,517
0,59—0,60	4,1	0,8	1,69	68,0	1,146
0,60—0,61	4,2	0,7	1,66	56,0	0,928
0,61—0,62	4,3	0,4	1,05	43,0	0,453
0,62—0,63	4,3	0,3	0,90	32,0	0,287
0,63—0,64	4,4	0,3	0,98	22,5	0,221
0,64—0,65	4,5	0,2	0,72	15,0	0,108
			285,95		231,952

$U = \Sigma n = 285{,}95 \cdot 10^{-8}$ cal sec $\qquad S = \Sigma \varepsilon_\lambda \cdot n = 231{,}95 \cdot 10^{-8}$ cal sec

$$T = \frac{S}{Q} = 0{,}000608 \text{ HK}$$

Aufgewandte elektrische Energie: Stromstärke 0,01069 MA
Spannung 439,0 Volt

$E = 0{,}00469$ Watt $= 0{,}00112$ cal sec

Ökonomie: energetisch $D_e = \frac{U}{E} \cdot 100 = 0{,}26$ Proz.

photometrisch $D_p = \frac{S}{E} \cdot 100 = 0{,}21$ Proz.

technisch $U = \frac{T}{E} = 0{,}13$ HK Watt

dann ein gleich großer und in gleichem Abstand befindlicher Magnesiumoxydfleck, der durch eine Hefnerlampe beleuchtet wurde.

Gang der Berechnung.

Der Magnesiumoxydfleck habe eine Größe von a qcm. Ist die Hefnerlampe in b cm horizontaler Entfernung von ihm aufgestellt, so kann man die pro sec auf ihn auftreffende Energie für ein Intervall von λ_1 bis λ_2 auf Grund folgender Betrachtungen berechnen. Nach Angström ist die auf ein Flächenstück von 1 qcm in 1 m horizontaler Entfernung von der Hefnerlampe pro sec auftreffende Energiemenge innerhalb dieses Wellenlängenbereichs h cal. Dann trifft auf ein Flächenstück von a qcm in b cm horizontaler Entfernung die Energiemenge $k = h \frac{10000\, a}{b^2} \frac{\text{cal}}{\text{sec}}$. Das diffuse Reflexionsvermögen von Magnesiumoxyd ist nach Messungen von Henning und Heuse bekannt; es sei in Richtung eines Austrittswinkels α gleich $R\alpha$. Da ein Unterschied für die einzelnen Farben von den beiden Beobachtern mit Sicherheit nicht festgestellt werden konnte, kann $R\alpha$ für alle λ als konstant angenommen werden. Unter dem Beobachtungswinkel α beobachtet man dann eine der Emissionsenergie $l = r \cdot R\alpha \frac{\text{cal}}{\text{sec}}$ entsprechende Helligkeit des Magnesiumoxydflecks. Sie betrage gemäß photometrischer Messungen $\frac{c}{100}$ von der des Vergleichnormals des Photometers (Photometerkugel mit Glühlämpchen). Die Helligkeiten zweier gleich großer Flächen verhalten sich nun für eine Farbe wie ihre Emissionsvermögen. Folglich kann man, wenn man die Helligkeit des gleich großen Lumineszenzflecks aus der gleichen Entfernung und unter dem gleichen Winkel beobachtet — sie betrage $\frac{d}{100}$ von der des Vergleichnormals — auf die Emissionsenergie

Ökonomie bei $MgS - Ce$.

Für $a = 0{,}25$ qcm, $b = 15$ cm, $\alpha = 30^0$ und $R_\alpha = 0{,}919$ ist:

λ in μ	c	d	$n \cdot 10^8$ (cal/sec)	ε_λ	$\varepsilon_\lambda \cdot n \cdot 10^8$ (cal/sec)
0,45—0,46	4,5	0,2	0,01	15,5	0,002
0,46—0,47	4,5	2,5	0,22	20,5	0,042
0,47—0,48	4,5	8,0	0,87	26,7	0,232
0,48—0,49	4,4	20,0	2,83	36,0	1,007
0,49—0,50	4,4	56,0	9,61	47,5	4,563
0,50—0,51	4,4	76,0	16,87	59,0	9,995
0,51—0,52	4,3	79,0	21,62	72,5	15,672
0,52—0,53	4,3	58,0	19,31	91,0	17,375
0,53—0,54	4,2	36,0	14,75	97,0	17,304
0,54—0,55	4,2	29,0	14,18	99,5	14,107
0,55—0,56	4,1	18,0	10,67	99,0	90,565
0,56—0,57	4,1	14,0	9,74	94,5	9,205
0,57—0,58	4,1	10,0	8,12	88,0	7,147
0,58—0,59	4,1	9,0	8,55	79,5	6,799
0,59—0,60	4,1	8,0	8,60	68,0	5,847
0,60—0,61	4,2	6,0	7,25	56,0	4,058
0,61—0,62	4,3	4,5	6,40	43,0	2,597
0,62—0,63	4,3	2,5	3,80	32,0	1,218
0,63—0,64	4,4	1,8	3,90	22,5	0,676
0,64—0,65	4,5	0,2	1,46	15,0	0,220
			167,50		125,804

$U = \Sigma n = 167{,}50 \cdot 10^{-8}$ cal/sec $\qquad S = \Sigma \varepsilon_\lambda \cdot n = 125{,}20 \cdot 10^{-8}$ cal/sec

$$T = \frac{S}{Q} = 0{,}000330 \text{ HK}$$

Aufgewandte elektrische Energie: Stromstärke 0,00778 MA
Spannung 439,0 Volt

$$E = 0{,}003417 \text{ Watt} = 0{,}000817 \text{ cal/sec}$$

Ökonomie: energetisch $D_e = \frac{U}{E} \cdot 100 = 0{,}21$ Proz.

photometrisch $D_p = \frac{S}{E} \cdot 100 = 0{,}15$ Proz.

technisch $U = \frac{T}{E} = 0{,}1$ HK/Watt

des Lumineszenzflecks schließen. Verhalten sich also die Helligkeiten von Oxyd- und Lumineszenzfleck zueinander wie $c:d$, so gilt das gleiche Verhältnis für die innerhalb des entsprechenden Spektralbereichs emittierten Energiemengen. Der Lumineszenzfleck emittiert demnach im Spektralbereich von λ_1 bis λ_2

$$m = l \cdot \frac{d}{c} = R_\alpha \cdot k \cdot \frac{d}{c} = R_\alpha \cdot h \cdot \frac{10000\, a}{b^2} \cdot \frac{d}{c} \frac{\text{cal}}{\text{sec}}.$$

Dabei ist der Verlust, den das Lumineszenzlicht durch Absorption und Reflexion an den Glaswandungen des Entladungsrohres erleidet, noch nicht berücksichtigt. Setzt man ihn mit 8 Proz. in Rechnung, so bekommt man durch Multiplikation mit dem entsprechenden Faktor $f = 1{,}087$ für die zwischen λ_1 und λ_2 emittierte Energie

$$n_{\lambda_1 \lambda_2} = f \cdot m = f \cdot R_\alpha \cdot h \cdot \frac{10000\, a}{b_2} \cdot \frac{d}{c} \frac{\text{cal}}{\text{sec}}.$$

Die Summe der einzelnen $n_{\lambda_1 \lambda_2}$ für die aufeinander folgenden Spektralgebiete ergibt dann die Gesamtemission N. Setzt man die so ermittelte Gesamtemission in Beziehung zur aufgewandten elektrischen Energie, so ergibt sich die energetische Ökonomie. Sie beträgt

$$\frac{N}{E} \cdot 100 = D_e \text{ Proz.}$$

Zur Berechnung der photometrischen Ökonomie muß man die in den einzelnen Wellenlängenbereichen ausgestrahlten Energiemengen multiplizieren mit dem aus der Ivesschen Kurve abgelesenen prozentualen Zapfenempfindlichkeiten. Bildet man die Summe S aller $n \cdot \varepsilon_\lambda$-Werte, so gibt S ein Maß für den physiologischen Lichtwert. Setzt man nun diesen Wert in Beziehung zur aufgewandten elektrischen Energie, so erhält man die photometrische Ökonomie,

$$\frac{S}{E} \cdot 100 = D_p \text{ Proz.}$$

Bei der technischen Ökonomie wird die Flächenhelligkeit in Hefnerkerzen ausgedrückt. Um dies zu erreichen, muß man zunächst die Summe P aller $h \cdot \varepsilon_\lambda$-Werte für die Hefnerlampe

Ökonomie bei $SrSCaS - Bi$.

Für $a = 0{,}36$ qcm, $b = 15$ cm, $\alpha = 30^0$ und $R_\alpha = 0{,}919$ ist

λ in μ	c	d	$n \cdot 10^8$ (cal/sec)	ε_λ	$\varepsilon_\lambda \cdot n \cdot 10^8$ (cal/sec)
0,41—0,42	4,5	91,0	2,59	4,0	0,123
0,42—0,43	4,5	82,0	3,23	5,5	0,178
0,43—0,44	4,5	75,0	4,00	7,5	0,300
0,44—0,45	4,5	63,0	4,47	11,0	0,492
0,45—0,46	4,5	54,0	4,99	15,5	0,773
0,46—0,47	4,5	48,0	5,96	20,5	1,223
0,47—0,48	4,5	38,0	5,94	26,7	1,568
0,48—0,49	4,4	32,0	6,31	36,0	2,270
0,49—0,50	4,4	25,0	6,18	47,5	2,933
0,50—0,51	4,4	20,0	6,39	59,0	3,772
0,51—0,52	4,3	16,0	6,30	72,5	4,571
0,52—0,53	4,3	14,0	6,71	91,0	6,109
0,53—0,54	4,2	10,0	5,90	97,0	5,722
0,54—0,55	4,2	7,0	4,93	99,5	4,904
0,55—0,56	4,1	5,0	4,27	99,0	4,226
0,56—0,57	4,1	3,0	3,01	94,5	2,840
0,57—0,58	4,1	2,0	2,34	88,0	2,063
0,58—0,59	4,1	1,0	1,51	79,5	1,197
0,59—0,60	4,1	0,8	1,24	68,0	0,842
0,60—0,61	4,2	0,7	1,22	56,0	0,682
0,61—0,62	4,3	0,3	0,58	24,93	0,249
0,62—0,63	4,3	0,2	0,44	32,0	0,140
0,63—0,64	4,4	0,2	0,58	22,5	0,108
			88,79		47,282

$U = \Sigma n = 88{,}79 \cdot 10^{-8}$ cal/sec $\quad S = \Sigma \varepsilon_\lambda \cdot n = 47{,}28 \cdot 10^{-8}$ cal/sec

$$T = \frac{S}{Q} = 0{,}000124 \text{ HK}$$

Aufgewandte elektrische Energie: Stromstärke 0,01024 MA
Spannung 439,0 Volt

$$E = 0{,}00449 \text{ Watt} = 0{,}001074 \text{ cal/sec}$$

Ökonomie: energetisch $D_e = \frac{U}{E} \cdot 100 = 0{,}089$ Proz.

photometrisch $D_p = \frac{S}{E} \cdot 100 = 0{,}049$ Proz.

technisch $U = \frac{T}{E} = 0{,}03$ HK/Watt

Vergleich der Ökonomien.

	energetisch	photometrisch	technisch
Kohlenfadenlampe	3 Proz.	0,4 Proz.	0,3 HK/Watt
Wolframlampe	8	1,7	0,9
Nitralampe	14	2,8	2
$ZnS-Cu$	1,5	1,0	0,6
$ZnSCdS-Cu$	1,0	0,8	0,5
Zn_2SiO_4-Mn	0,26	0,21	0,13
$MgS-Ce$	0,21	0,15	0,10
$SrSCaS-Bi$	0,08	0,04	0,03

bilden, P ist dann diejenige Energie, die hinreichend sein würde, um einem qcm die gleiche Flächenhelligkeit zu erteilen, als wenn sich das qcm in 1 m horizontaler Entfernung von einer Hefnerlampe befände. Für den ganzen Raum ist P zu multiplizieren mit $4\pi r^2 = 40000\pi$. Es sei $40000\pi P = Q$. Diese Energie müßte genügen, um die Helligkeitsempfindung einer Hefnerlampe zu erzeugen, wenn die Lichtquelle beim Reizmaximum strahlt. Der Lumineszenzfleck wird also in seiner Lichtwirkung $\frac{S}{Q} = T$ Hefnerkerzen entsprechen. Dividiert man nun T durch die aufgewandte elektrische Energie in Watt, so erhält man die technische Ökonomie

$$\frac{T}{E} = U \cdot$$

Tabelle I gibt die Energieberechnungen für die Hefnerlampe wieder. Die Tabellen II—VI enthalten die Photometermessungen und Ökonomieberechnungen für verschiedene Phosphore. Die Endergebnisse sind noch einmal in Tabelle VII zusammengestellt. Zum Vergleich sind in dieser Tabelle außerdem die Ökonomien der Kohlefadenlampe, der Wolframlampe und der Nitralampe angegeben. Die technische Ökonomie der Phosphore steht bestenfalls (bei den Zinksulfidphosphoren) zwischen der Kohlefadenlampe und der Wolframlampe.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Fa. J. Pintsch sind die Verfasser für die Unterstützung mit Apparaten und Meßinstrumenten zu großem Dank verpflichtet.

Berlin und Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

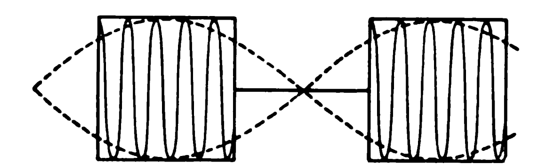
(Eingegangen 4. Mai 1926.)

Modulation und Fourieranalyse im sichtbaren Spektralbereich [1]).

Von G. Joos.

Kürzlich [2]) schlug Herr Einstein ein interessantes Experiment vor, bei dem entschieden werden soll, ob die Interferenzfähigkeit des Lichtes dadurch verändert werden kann, daß man es, nachdem es die Lichtquelle verlassen hat, durch irgendeinen Mechanismus in Teilwellenzüge zerhackt. Um die erforderliche hohe Anzahl von Unterbrechungen in der Sekunde zu erhalten, schlug Herr Einstein vor, ein Kanalstrahlenbündel auf ein Drahtgitter abzubilden, wobei der von einem Kanalstrahlteilchen ausgehende kohärente Wellenzug abwechselnd auf einen Draht oder einen Zwischenraum trifft.

Zu diesem Vorschlag seien einige Bemerkungen gestattet, welche die Sache von einer etwas anderen Seite beleuchten. Die von Herrn Einstein vorgeschlagene Zerschneidung stellt eine Modulation der Schwingung mit „Mäanderprofil" (Fig. 1) dar, deren Fourierdarstellung durch die bekannte Reihe gegeben ist. Ohne etwas Prinzipielles zu ändern, können wir aber statt dessen auch den Fall der einfachen sinusförmigen Modulation nehmen, dem übrigens infolge von Beugung auch die vorgeschlagene Ausführung des Versuches nahe kommen dürfte. Die Fourieranalyse gibt dann bekanntlich nur zwei Schwingungen mit den Frequenzen $\nu + n$ und $\nu - n$ (ν = Frequenz der Schwingung, n = Frequenz der Modulation). Würde man statt des Interferometers einen hochauflösenden Spektralapparat (Pérot-Fabry- oder Lummerplatte) verwenden, so würde entsprechend dem Verschwinden und eventuellen Wiedererscheinen der Interferenzstreifen beim Interferometer eine Aufspaltung der Linien zu beobachten sein, vorausgesetzt, daß die Überlegungen der einfachen Wellenlehre gültig bleiben. Derartige Versuche sind nun in der Tat schon vielfach ausgeführt und nur nicht unter dem hier besprochenen Gesichtspunkt betrachtet. Denken wir uns nämlich eine Lichtquelle, welche einen langen kohärenten Wellenzug mit einheitlicher Polarisationsebene aussendet und davor einen auf Helligkeit gestellten Nikol! Nun versetzen



Modulierte Schwingung mit Mäanderprofil ———
Sinusprofil - - - - - -

wir Lichtquelle samt Wellenzug in rasche Rotation um die Achse des Lichtstrahls. Durch den Nikol geht jetzt Licht mit sinusförmiger Modulation und einheitlicher Polarisation. Durch die Versuche von W. Hanle, Wood und Ellett, Fermi und Rosetti [1]), über die magnetische Beeinflussung des Quecksilberresonanzlichts ist aber gezeigt, daß die Polarisationsebene des Lichtes, das bei longitudinaler Beobachtung aus der im Magnetfeld befindlichen Resonanzlampe herauskommt, tatsächlich eine Rotation ausführt, welche mit der mit dem g-Faktor multiplizierten Larmorfrequenz erfolgt. Durchsetzt dieses Licht einen Nikol, so haben wir gerade die oben gekennzeichnete Art von modulierten Wellen. Untersucht man dieses Licht im hochauflösenden Spektralapparat, so beobachtet man selbstverständlich die Aufspaltung des longitudinalen Zeemaneffekts, die aber hier als Fourieranalyse des modulierten Wellenzugs herauskommt. Nach dieser Überlegung dürften über den Ausfall des Versuches wenig Zweifel bestehen.

1) Der näherliegende Weg, diese an einen Einsteinschen Vorschlag anknüpfenden Überlegungen in derselben Zeitschrift zu veröffentlichen, in der der Vorschlag selbst erschien, ist mir durch die Schriftleitung der Naturwissenschaften, trotz Eingreifen von Herrn Prof. Einstein, dem ich für das Interesse, welches er den mitgeteilten Überlegungen entgegenbrachte, meinen Dank aussprechen möchte, aus prinzipiellen Gründen versperrt worden.

2) A. Einstein, Die Naturw. 14, 300, 1926.

1) Literatur bei W. Hanle, Ergebn. d. exakt. Naturw. 4, 214, 1925.



Damit soll jedoch nicht gesagt sein, daß die Ausführung des Versuches überflüssig wäre. Würde er wider alles Erwarten ein der Wellenlehre widersprechendes Resultat ergeben, so käme man allerdings bei der Erklärung der oben beschriebenen Erscheinung in größte Schwierigkeiten. Man müßte dann annehmen, daß die experimentell festgestellte Drehung der Polarisationsebene eine zufällige Nebenerscheinung ist, während die Aufspaltung dadurch bewirkt wird, daß die Lichtquelle unter dem Einflusse des Magnetfelds Quanten der Frequenz $\nu + n$ und $\nu - n$ aussendet, wobei das Zusammenfallen der Rotationsfrequenz mit n unerklärt bliebe.

Auch der umgekehrte Vorgang, die Entstehung von Schwebungen, wird, worauf mich Herr Busch gesprächsweise aufmerksam machte, beobachtet, ohne im allgemeinen auf diese Weise gedeutet zu werden. Man denke sich nämlich bei einem Michelson-Interferometer die Streifenbreite so groß eingestellt, daß das ganze Gesichtsfeld eine einheitliche Intensität hat. Verschiebt man jetzt den einen Spiegel, so tritt abwechselnd Helligkeit oder Dunkelheit des Gesichtsfelds auf. Steht der Spiegel still, so erklärt man natürlich die Intensität aus dem Gangunterschiede der beiden Strahlen; während der Bewegung hat aber folgende Erklärung mindestens dieselbe Berechtigung: Das periodische Heller- und Dunkelwerden ist eine Schwebung, welche entsteht durch die Interferenz des einen Strahles mit dem anderen, dessen Frequenz infolge des Dopplereffektes am bewegten Spiegel etwas verstimmt ist, was numerisch die richtige Schwebungsfrequenz liefert.

Jena, Physikalisches Institut, Mai 1926.

(Eingegangen 18. Mai 1926.)

Zur Demonstration des Photoeffektes mit der Glimmlampe.

(II. Mitteilung.)

Von H. Greinacher.

Vor kurzem habe ich einige Versuche über die Einwirkung des Lichtes auf die Zündung von sog. Glimmlampen beschrieben[1]. Dies geschah im Verfolg einer von A. Lambertz veröffentlichten Mitteilung[2]) über die Demonstration des Photoeffektes mit der Glimmlampe. Neuerdings hat nun L. Bergmann eine in meiner Arbeit aufgeführte Bemerkung aufgegriffen[1]) und glaubt die Tatsache, daß es genügt, zur Ausführung des Experiments die Kathode zu belichten, noch besonders erhärten zu müssen. Um jeden Irrtum auszuschließen, möchte ich feststellen, daß schon in meiner Arbeit die Rolle der Kathode eindeutig präzisiert ist. Zusammenfassend wird dort hervorgehoben, daß die Zündung bewirkt wird, wenn die Kathode, und zwar an der Stelle, wo die Glimmentladung ansetzt, belichtet wird. Im Hinblick auf die einseitig orientierende Notiz des Herrn Bergmann möchte ich weiter noch folgendes bemerken. Ich habe, im Gegensatz zu A. Lambertz, um zu einem allgemeinen Ergebnis zu gelangen, eine Reihe verschiedener Lampen untersucht und habe die Versuche auf Wechselstrom und den Einfluß elektrostatischer Felder ausgedehnt. Zusammenfassend hat sich unter anderem mit aller Deutlichkeit das obenerwähnte Resultat ergeben. Zugleich ging aus dem Vergleich hervor, daß sich quantitativ die einzelnen Lampen sehr verschieden verhielten, insofern, als man bei einzelnen sehr nahe an die gewöhnliche Zündspannung herangehen mußte, wodurch sich der Nachweis des Lichteinflusses sehr erschwerte. Es konnte selbst verschieden günstig sein, je nachdem man bei einer Lampe die eine oder die andere Elektrode zur Kathode machte. In diesem Sinne ist die fragliche Bemerkung aufzufassen, daß, wenn bei der verwendeten Pintschlampe (Lampe No. 4) die Kappe als Kathode benützt wurde, eine Einwirkung des Lichtes nicht zu erkennen war. Die Verhältnisse können selbst bei zwei Lampen von anscheinend derselben Konstruktion, etwas verschieden sein, ja sich sogar bei ein und derselben Lampe zeitlich ändern. So kann der Fall eintreten, daß die Zündung durch Licht sich gelegentlich nur bei sehr sorgfältiger Einstellung nachweisen läßt. Andererseits gibt es Lampen (Lampe No. 1 und 5), wo der Effekt zur Demonstration besonders geeignet ist.

Die Bemerkung des Herrn Bergmann gibt mir nicht nur Anlaß, diese sonst überflüssigen Feststellungen zu machen, sie gibt mir erfreulicherweise Gelegenheit, zum Thema noch etwas Prinzipielles nachzutragen. Ich habe die Versuche mit der Pintschlampe (No. 4) wiederholt, gerade, um den Lichteinfluß für beide Polaritäten noch einmal zu prüfen. Dabei ergab es sich (wie in meiner früheren Mitteilung erwähnt), daß, wenn der Draht Kathode war, bei Belichtung momentan Entladung einsetzte, vorausgesetzt, daß die angelegte Spannung dicht an der Zündspannung

1) H. Greinacher, Diese Zeitschr. 26, 376, 1925.
2) A. Lambertz, Diese Zeitschr. 26, 254, 1925.

1) L. Bergmann, Diese Zeitschr. 26, 469, 1925.



lag. Gelegentlich setzte die Entladung beim Anschalten derselben Spannung aber auch ohne Belichtung ein. Schließlich stellte es sich heraus, daß die Entladung sogar **stets im Dunkeln eintrat, wenn man nur genügend lange wartete.** So betrugen die Zeiten, nach welchen bei einer Spannung von 177,4 Volt das schwach leuchtende diffuse (l. c.) Glimmlicht einsetzte, bei einer Versuchsreihe: 0, 15, 28, 0, 11, 15, 19 Sek. Wurden die Versuche unter Bestrahlung mit Bogenlicht ausgeführt, so trat die Entladung stets sofort nach Anlegen der Spannung ein. Der Mechanismus der Zündung stellt sich nach diesem Befund als ein ganz anderer dar, wie ursprünglich vermutet wurde. Das Licht erniedrigt nicht die Zündspannung, sondern setzt die Verzögerungszeit herab, wie dies ja beim elektrischen Funken allgemein bekannt ist. Und die Demonstration des Photoeffektes mit dieser Art von Glimmlampe geht mithin in folgender Weise vor sich. Man legt die normale Zündspannung im Dunkeln an. Dann läßt man **innerhalb der Verzögerungszeit** das Licht auffallen. Die Zündung erfolgt im selben Moment oder doch kurz darauf. Wurde der Draht als Anode verwendet, dann mußte zunächst die Versuchsspannung auf 200,0 Volt erhöht werden. Ohne Licht wurden hier einmal Verzögerungszeiten von 80 und 66 Sek. beobachtet; diese gingen mit Licht auf 5, 5, 0, 1, 2 Sek. herunter. Nicht immer waren die Unterschiede so deutlich. Jedenfalls ging die Verzögerungszeit nicht bis auf 0 Sek. zurück. Danach ist es zu verstehen, wenn der Lichteffekt für den Fall, daß Kappe — und Draht +, gelegentlich nicht unmittelbar erkennbar war. (Siehe meine Bemerkung, die Anlaß zur Notiz des Herrn **Bergmann** gab).

Dieses Verhalten konnte an einem zweiten Exemplar (es sei hier mit No. 4a bezeichnet) nur bestätigt werden[1]).

Die Versuche seien hier kurz beschrieben. Zunächst wurde die drahtförmige Elektrode als Kathode gewählt. Legte man eine wachsende Gleichspannung an (Potentiometerschaltung mit Gleitwiderstand), so trat meist erst das diffuse Leuchten auf, das dann in die normale Glimmentladung übersprang. Dabei stieg auch der Strom sprungweise (Größenordnung im einen Fall Mikro — im andern Milliampère). Es wurde nun das Eintreten der ersten, diffusen Glimmentladung ohne und mit Belichtung untersucht. Da die rötliche Lichterscheinung schwach war, konnte sie während der Beleuchtung (kondensiertes Bogenlicht) nur schwer erkannt werden. Hier half das Einschalten eines Violettglasfilters, welches einerseits das grelle Licht abblendete, andererseits die wirksamen Strahlen durchließ. Die Spannung wurde nun so eingestellt, daß die Entladung bei Belichtung einsetzte. Dann machte man abwechselnd eine Versuchsreihe im Dunkeln und im Licht in der Weise, daß man nach Einsetzen der Entladung immer sofort die Spannung wegnahm (Kurzschließen der Lampe), um sie 10 Sek. nachher von neuem anzulegen.

Das Innehalten bestimmter Zeiten ist erforderlich, da die Entladungsverhältnisse etwas andere waren, je nachdem die Lampe kürzer oder länger gebrannt hatte, oder daß mehr oder weniger Zeit seit dem Ausschalten verflossen war.

Es wurden beim Anlegen von 183,7 Volt folgende Verzögerungszeiten gemessen:

unbelichtet	0. 0. 0, 22, 2, 25, 32, 46, 1, 29, 42, 33, 0, 25, 1, 27, 27, 0, 15. 21. Sek.
belichtet	0, 0, 0, 0. 0, 0, 0, 1, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0. Sek.
unbelichtet	0. 0, 3, 23, 1, 12, 17, 14, 9, 26, 24. 25, 2, 17. Sek.

Hierzu ist zu bemerken, daß bei den unterstrichenen Zahlen unmittelbar normale Glimmentladung eintrat. Dies hängt damit zusammen, daß vor jeder Versuchsreihe die Ruhepause der Lampe größer als 10 Sek. war. Während dieser Zeit stellte sich der Zustand der Lampe stets etwas anders ein, als während der Beobachtungsreihe, was sich durch die dann im Anfang regelmäßig auftretende verzögerungsfreie, normale Glimmentladung anzeigte. Als Resultat geht hervor: Die Entladung tritt auch im Dunkeln immer ein. Die Verzögerungszeit ist sehr variabel, wie es dem statistischen Vorgang des Eintretens einer selbständigen Entladung entspricht. Sie ist gelegentlich unmerkbar klein (0 Sek.). Bei Belichtung tritt die Entladung praktisch stets momentan ein. Die Verzögerung ist aufgehoben. Es wurde versucht, die Spannung möglichst tief zu wählen. Soviel sich feststellen ließ, trat immer im Dunkeln nach hinreichend langem Warten Entladung ein, sofern eine solche bei Belichtung zu erzielen war. Immerhin sind die Untersuchungen an der Grenze bei den nicht ganz stabilen und gegen Störungen nicht völlig geschützten Verhältnissen dieser Glimmlampen sehr schwer einwandfrei durchzuführen.

Folgende zwei Tatsachen dürften die Veränderlichkeit hinreichend kennzeichnen. Es ge-

1) Herrn Assistent W. **Johner**, der die im folgenden mitgeteilten Versuche für mich machte, sei an dieser Stelle wärmstens gedankt.

nügte die Annäherung eines schwach elektrisierten Hartgummistabes (Füllfeder), um bei der Versuchsspannung die diffuse Glimmentladung zu zünden; diese löschte dann allerdings bei Entfernen des elektrisierten Stabes meist wieder aus. Dann hielt es zeitweise überhaupt schwer, Versuche mit diffuser Glimmentladung zu machen, da die Entladung mit Vorliebe sofort regulär einsetzte. Auch in diesem Fall beobachtete man das Einsetzen der Entladung im Dunkeln nach variabeln Verzögerungszeiten und die Beseitigung der Verzögerungen durch Licht.

Die Versuche mit kommutierter Spannung (Draht: Anode) gaben folgendes Resultat. Eine diffuse Glimmentladung wurde nicht beobachtet, das Glimmlicht bedeckte jeweilen sofort die ganze Kappe. Es ließ sich bei Lampe 4a im Gegensatz zu Lampe 4 leicht erreichen, daß bei Beleuchtung unter einer Spannung von 186,0 Volt sofort Entladung eintrat. Auch im Dunkeln setzte sie bei Verzögerungszeiten von der Größenordnung 0 bis 1 Min. ein. Der Vorgang stellte sich also ganz analog dar wie bei der oben angegebenen Versuchsreihe. Wurde jedoch die Versuchsspannung etwas erniedrigt, (wenige Zehntelvolt genügten), so zeigte sich folgendes Verhalten. Im Dunkeln wurde nach Anlegen der Spannung (183,6 Volt) zumeist keine Zündung beobachtet, auch nicht bei langem Warten (über 1 Std.). Wenn dann belichtet wurde, so trat Zündung meist innerhalb einer Minute ein. Diese Versuche wurden an einem andern Tage wiederholt und trug man durch Einschalten eines Wasserfilters dafür Sorge, daß die Wärmestrahlen weitgehend entfernt waren. Dies erwies sich nämlich als angezeigt, da eine geringe Erwärmung der Lampe die Zündspannung merklich heruntersetzte[1]. Es wurden folgende Zahlen gefunden:

Versuchsspg. in Volt	im Dunkeln gelassen	dann Belichtung; Entladung beginnt nach
184,6 bis 184,5	$2^h\ 15^m$	$3^m\ 50^s$
184,5 bis 184,2	$1^h\ 20^m$	$3^m\ 0^s$

Diese Versuche scheinen dafür zu sprechen, daß eine tatsächliche, wenn auch äußerst geringe Erniedrigung des Entladepotentials durch das Licht vorliegt. Dies würde sich auch mit dem Umstand motivieren lassen, daß ja von der negativen Kappe viel mehr Photoelektronen ausgesandt werden (große Oberfläche) als von dem negativen Draht. Bei starker Vorionisierung tritt aber bei der Funkenentladung wie bekannt eine Herabsetzung des Funkenpotentials ein. Indessen ist zu beachten, daß die Interpretation der Dauerversuche bei der Variabilität des Versuchsobjektes keine eindeutige ist, um so mehr, als schon sehr kleine Spannungsänderungen stark mitsprechen.

1) Wurde z. B. ein stark erhitztes Metallblech in die Nähe der Lampe gebracht, so sank das Zündpotential allmählich um 3 Volt, um dann sehr langsam wieder auf den Anfangswert zurückzukehren. Eine ähnliche Wirkung wurde bei Lampe 1 (l. c.) nicht beobachtet.

Man wird daher den Lichteffekt auf die Pintsch-Glimmlampe der Hauptsache nach als eine Herabsetzung der Verzögerungszeit der Zündung ansehen dürfen. Eine andere Frage war es, ob bei den anderen Sorten Glimmlampen dies auch zutrifft. Daß man tatsächlich auch eine entschiedene Herabsetzung des Entladepotentials bekommen kann, soll durch einige Versuche mit Osramlampe No. 1 noch besonders dargetan werden. Diese Lampe hat anscheinend Edelgasfüllung ohne *Hg*-Zusatz, während die Pintschlampen eine Menge *Hg*-Tröpfchen, teils an der Elektrode teils an der Glaswand, erkennen lassen. Es wurde gefunden:

	Zündspannung in Volt Kappe	
	+	—
ohne Licht	114,0 bis 114,2	112,2 bis 113,0
mit Licht	112,8 bis 113,5	107,2 bis 109,0

Die einzelnen Messungen wurden nicht zu rasch aufeinander gemacht, damit die durch die Zündung bewirkte Ionisierung wieder abklingen konnte. Bei rasch aufeinanderfolgenden Bestimmungen wurden, wie es nach dem in meiner früheren Arbeit zit. Ergebnis zu erwarten war, Werte gefunden, die sowohl ohne als mit Belichtung $^1/_2$—1 Volt kleiner waren.

Es sei noch bemerkt, daß einerseits bei allen jenen Spannungen, bei denen Lichtzündung erfolgte, im Dunkeln niemals Entladung eintrat, und daß andererseits bei dieser Lampe die Verzögerungen im allgemeinen klein waren.

Man darf daher zusammenfassend feststellen, daß sich der Photoeffekt bei den Glimmlampen bald durch eine Verminderung der Entladungsverzögerung (Edelgasfüllung mit *Hg*-Zusatz), bald durch eine Herabsetzung des Zündpotentials manifestiert.

Bern, Physikalisches Institut der Universität, April 1926.

(Eingegangen 21. April 1926.)



Bemerkungen zur Abhandlung von R. A. Millikan und J. S. Bowen: „Hochfrequenzstrahlen kosmischen Ursprunges". I. (Pilotballonbeobachtungen in großen Höhen).

Von Victor F. Hess.

Die im Titel angeführte Arbeit[1]) behandelt die viel besprochenen, in mehreren vorläufigen Mitteilungen Millikans erwähnten Registrierungen der Höhenstrahlung (Ultra-Gammastrahlung) bis $15^1/_2$ km Höhe, die vor drei Jahren in Kelly Field (Texas) vorgenommen worden sind.

Herr Millikan betont in dieser Arbeit, daß seine mit Herrn Bowen durchgeführten Registrierversuche zwar auch die Erhöhung der Ionisation mit zunehmender Erhebung in der Atmosphäre ergeben haben, daß aber der Mittelwert der Ionisation bei seinen Versuchen von 5 bis 15 km Höhe und zurück (42,2 J) nur 25 Proz. des Wertes betrage, den man nach meinen und Kolhörsters Messungen (1912/14) erwarten würde; es bilde dies einen Beweis dafür, daß die kosmische Strahlung viel härter sei, als man nach unseren alten Versuchen annehmen konnte.

Millikan und Bowen haben vier Registrierballonaufstiege ausgeführt, von denen nur zwei erfolgreich waren, d. h. Höhen von 11 bzw. 15,5 km erreichten. Die genannten Autoren benützen aber aus nicht erwähnten Gründen nur die Resultate des einen, bis $15^1/_2$ km führenden Aufstieges.

Auch von dieser einen Registrierung, bei der der Apparat 110 Min. lang in Höhen von 5—15 km sich befunden hat, werden Einzelwerte der Ionisierungsstärke nicht mitgeteilt, da „trotz aller außerordentlichen Vorsichtsmaßregeln das verwendete Fadenelektrometer noch deutliche Temperatureinflüsse zeigte".

Die Autoren mußten sich daher begnügen, einen einzigen Mittelwert für die Fahrt durch die Höhen von 5—15 km und zurück zu bilden, von dem sie annehmen, daß er unbeeinflußt von Temperaturschwankungen sei. Dieser Mittelwert (46 J) würde also, wenn die Ionisation linear mit der Höhe anstiege, etwa der Höhenstufe von 10 km entsprechen. Zur Beurteilung des Anstieges der Ultra-Gammastrahlung muß natürlich die Differenz dieses Wertes und der Strahlung in Bodennähe gebildet werden: $46,2\ J - 15,4\ J = 30,8\ J$, während nach Kolhörster in 9 km Höhe der Anstieg gegenüber den Bodenwerten 80 J beträgt. Der erstgenannte Wert beträgt nun allerdings weit mehr als 25 Proz. des letztgenannten, doch ist die Abweichung noch sehr bedeutend und näherer Aufklärung bedürftig.

Bei der Betrachtung der Kurve, welche die Elektrometerausschläge bei der Millikan-Bowenschen Registrierung wiedergibt, fällt sofort auf, daß der Spannungsabfall während des Aufstieges recht genau mit der Kolhörsterschen Kurve übereinstimmt, während beim Abstieg die Elektrometerfäden fast in konstanter Stellung verblieben, was Millikan und Bowen eben auf mangelhafte Temperaturkompensation zurückführen. Daß dann die Mittelwertbildung für Anstieg plus Abstieg einen relativ kleinen Wert der Ionisierungsstärke ergeben muß, liegt auf der Hand.

In der Abhandlung von Millikan und Bowen sind auch Reproduktionen der Registrierstreifen für Temperatur und Elektrometerausschlag enthalten. Die Temperaturregistrierungen sind auch in der Reproduktion ungemein klar und scharf, während man aus dem Elektrometer-Registrierstreifen — wenigstens in der Reproduktion — wohl gar nichts entnehmen kann.

Man kann in den Millikan-Bowenschen Registrierungen keinerlei Fortschritt gegenüber den Messungen Kolhörsters im Freiballon erblicken, zumal auch ihre Apparatempfindlichkeit viel geringer war (der Ionisationsraum faßte nur 300 ccm Luft von Atmosphärendruck). Die immer wieder hervorgehobene Erreichung der Maximalhöhe von 15,5 km verliert ihre Bedeutung, wenn man bedenkt, daß die Autoren wegen ungenügender Temperaturkompensation ihres Instruments doch nur den einen Mittelwert der Ionisation für 5—15 km und zurück bilden konnten, also einen Wert, der keiner wohldefinierten Höhe zugeordnet werden kann. Mir erscheinen die Messungen von Kolhörster, der mit gegen Temperaturschwankungen wohlkompensierten Apparaten bei minutenweiser Ablesung bis 9300 m Ablesungen gemacht hat und bei dem Anstieg und Abstieg übereinstimmende Werte der Ionisation ergeben haben, bedeutend verläßlicher.

Nachdem es möglich war, im Flugzeug schon Höhen von 12 km zu erreichen, wird es sich bei der sehr wünschenswerten Wiederholung derartiger Messungen doch empfehlen, das kostspielige und riskante Registrierverfahren aufzugeben, zumal man bei einem derartig kompendiösen Instrumentarium, wie es Millikan und Bowen benutzten, keine Kontrolle dafür hat, daß die Ionisationskammer während des ganzen Auf- und Abstieges hermetisch dicht gewesen ist. Die Hinzufügung eines selbstregistrierenden Manometers würde anderseits eine sehr unerwünschte Gewichtsvermehrung bedeuten.

1) Phys. Review (2) **27**, 353—361, 1926 (Aprilheft).

Was endlich die von Herrn Millikan hervorgehobene Abweichung des aus den Kolhörsterschen Ballonbeobachtungen zuerst errechneten Absorptionskoeffizienten ($\mu = 0,57$ m^{-1} in Wasser) von den direkt in Wasser und Gletschereis gemessenen Werten ($\mu = 0,22$ m^{-1} nach Kolhörster, 0,18 bis 0,30 nach Millikan) anlangt, so scheint es, daß es Herrn Millikan vielleicht nicht bekannt sein dürfte, daß später F. Linke[1]) und R. Seeliger[2]) aus den Kolhörsterschen Ballonmessungen den viel kleineren Wert des Absorptionskoeffizienten $\mu = 0,36$ bzw. 0,38 m^{-1} (in Wasser) abgeleitet haben, mit dem zufällig die neuesten direkten Bestimmungen von Myssowski und Tuwim[3]) sehr genau übereinstimmen. Die Größenordnung des Absorptionskoeffizienten der Ultra-Gammastrahlung ist nun jedenfalls sichergestellt, ebenso wie man nun auch wohl annehmen muß, daß sie keineswegs homogen ist. Daß diese Strahlung ein mindestens um eine Zehnerpotenz größeres Durchdringungsvermögen besitzt, wie die harten Gammastrahlen von Radium C, konnte übrigens schon aus meinen ersten Ballonbeobachtungen (1911/12) entnommen werden: schon damals habe ich darauf hingewiesen, daß diese Strahlen imstande sind, die ganze Atmosphäre von oben nach unten zu durchsetzen, was ja — der Größenordnung nach — dem Durchsetzen einer äquivalenten Quecksilberschicht von 76 cm Dicke gleichkommt.

1) Meteorol. Zeitschr. **33**, 157, 1916.
2) Münchn. Ber. 1918, S. 1.
3) Zeitschr. f. Phys. **35**, 299, 1925.

Graz, Physikalisches Institut der Universität, 3. Juni 1926.

(Eingegangen 7. Juni 1926.)

BESPRECHUNGEN.

P. P. von Weimarn, Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes. Bd. I., aus dem Russischen übersetzt v. Dr. Ing. S. F. Slokasow. 2., durchgesehene u. erweiterte Auflage (bearbeitet von Dr. A. Kuhn, Leipzig). Gr. 8°. 504 S. mit 134 Abbildungen. Dresden u. Leipzig, Th. Steinkopff 1925. Geh. M. 25.—, geb. M. 27.—.

Das Werk enthält die erste von drei an japanischen Universitäten gehaltenen Vortragsreihen. Der Autor führt darin den Nachweis, daß jeder Stoff, auch der „typisch kristalloide" (z. B. $BaSO_4$, $NaCl$) durch geeignete Niederschlagsbedingungen in die kolloide Form übergeführt werden kann, und zwar ebensogut in die Form der kolloiden Lösung, wie in die des kolloiden temperatur-irreversiblen und -reversiblen (= gallertartigen) Niederschlages. Umgekehrt kann auch der „typisch kolloide" Stoff (z. B. Aluminiumhydroxyd, Gelatine) in deutlich ausgebildeten Kristallen erhalten werden; es ist daher „sowohl der kolloide wie der kristalloide Zustand eine allgemeine Eigenschaft der Materie". Zum Beweis wird ein äußerst reichhaltiges experimentelles Material herangezogen, das fast ausschließlich aus eigenen Versuchen des Verfassers stammt. Die Versuche sind durch zahlreiche schöne Mikrophotogramme illustriert. Theorie wird in diesem Vortrag fast ganz vermieden, doch wird häufig auf den zweiten Vortrag verwiesen. Ein ziemlich umfangreicher historischer Teil gibt einen Überblick über die Entwicklung der Anschauungen vom Wesen der Kolloide bis zum Jahre 1907.

Mit einigen Grundanschauungen des Autors wird man schwerlich übereinstimmen können. Z. B. wird die Möglichkeit fester amorpher Körper geleugnet, ohne daß überzeugende Gegenbeweise angeführt werden; statt dieser wird viel Raum und Energie auf unfruchtbare Polemik über Definitionsfragen verschwendet. Vom phänomenologischen Standpunkt ist das Werk jedoch hochinteressant und kann jedem empfohlen werden, der sich über die Erscheinungen bei der Kristallisation und Fällung, über die Bildung kolloider Lösungen und Niederschläge orientieren will. Kolloidchemische Spezialkenntnisse sind zur Lektüre nicht erforderlich.

Die Übersetzung ins Deutsche ist leider vielfach recht mangelhaft; manche Wendungen sind fast unverständlich wiedergegeben, und der Satzbau läßt allgemein viel zu wünschen übrig. Störend wirkt auch die peinlich beibehaltene Vortragsform. Die Darstellung ist häufig sehr breit und würde durch etwas knappere Fassung nur gewinnen. H. Wolff.

Emil Wohlwill, Galilei und sein Kampf für die copernikanische Lehre. 2. Bd. Nach der Verurteilung der copernikanischen Lehre durch das Dekret von 1616. Aus dem Nachlaß herausgegeben. Mit einem Porträt und einer Tafel. Gr.-8°. XXII und 435 S. Leipzig, L. Voss. 1926. Geh. M. 16.—, geb. M. 18.50.

Ungefähr 16 Jahre nach dem ersten erscheint jetzt der zweite Band dieses Werkes. W. starb 1912, ohne diesen Band fertig zu haben. Druckfertig waren nur das Schlußkapitel und ein Abschnitt über die Jugendgeschichte, der Anfang des ersten Bandes werden sollte, aber wegen Raummangel zurückgestellt wurde. Alles andere waren skizzenhafte Entwürfe. Ungunst der Umstände brachte es mit sich, daß eine Anzahl von Helfern 13 Jahre nötig hatte, um diese Entwürfe durch Einfügung von Korrekturen, Ausfüllen von Lücken, Ergänzung von Literaturbelegen und vor allem durch Beziehung der Zitate auf die Edizione Nazionale der Werke Galileis einigermaßen druckfertig zu machen. Hinzugefügt wurden noch die Aufzeichnungen von vier Vorträgen, die W. früher über Galilei gehalten hatte, und im Anhang zwei übrigens gar nicht



für diesen Band bestimmte, aber druckfertige Abhandlungen über die Prozeßakten und über Simon Marius. So ist der Torso dieses Bandes entstanden. Er erzählt die Vorgänge von 1616 bis zum Tode Galileis: unter anderm die Geschichte des Saggiatore, der Dialoge über die beiden Weltsysteme, vor allem den leidvollen Prozeß von 1633, wo Haß und Intrigue ihr Netz um Galilei spinnen und mit einem gefälschten Dokumente arbeiten.

Der Band trägt die Mängel seiner Entstehung. So ist z. B. im zweiten Kapitel der geistreiche und neue Inhalt des leider noch nicht ins Deutsche übersetzten Saggiatore nicht genügend herausgearbeitet. Das Neue, was Galileis Gedanken für die Methode der Naturwissenschaft bedeuten, wird nicht ins rechte Licht gerückt. Ebensowenig die Rolle, die die Philosophie besonders im zweiten Prozesse spielt. Vor allem fehlt die große kulturgeschichtliche Perspektive, die Galilei noch freier von Schuld macht, als W. es tut, und auch seinen Gegnern eine andere Beleuchtung gibt. Trotzdem dürfen wir dem Herausgeber dankbar dafür sein, daß er uns diese feinen Bruchstücke aus dem Schrifttum des bedeutendsten deutschen Galileiforschers zugängig gemacht hat.

Ein physikalisch interessanter kritischer Punkt sei eigens betont. W. stellt (S 119—129) Galileis Gezeitentheorie eingehend dar, weiß aber dagegen nur die Erfahrungstatsachen anzuführen, die in Widerspruch mit der Theorie stehen. Er hat nicht gesehen, wo der eigentliche mechanische Fehler Galileis steckt, auch nicht, daß Galilei durch die Zuhilfenahme der Eigenschwingungen der Meere ein neues wichtiges Moment in das Problem hineingebracht hat, das nur mit den damaligen Mitteln nicht auswertbar war, vor allem aber nicht, daß Galileis Gedanke, die Tiden als Beweis für Kopernikus zu benutzen, insofern durchaus richtig ist, als die Tiden zeigen, daß die Erde Bewegungen von monatlicher und jährlicher Periode um zwei nicht mit der Rotationsachse zusammenfallende Achsen haben muß. Galileis Theorie ist also falsch, aber in diesem letzteren Gedanken hat er unbewußt Recht. Ich darf wegen dieser Dinge wohl auf meine Schrift „Theorie der Gezeitenkräfte" S. 74—81 (1916) verweisen.

Aloys Müller.

J. Frank und M. Meyerhof, Ein Astrolab aus dem indischen Mogulreiche. Gr.-8°. 48 S. und 4 Tafeln in Lichtdruck. Heidelberg, C. Winter. 1925. M. 4.—.

Die Schrift liegt etwas außerhalb der Physik. Wir ersehen aber aus ihr die außerordentliche Geschicklichkeit der arabischen Mechaniker, die sie befähigte, astronomische Instrumente mit seltener Vollkommenheit herzustellen und so genaue Wagen, wie z. B. die Wage der Weisheit, die zur Bestimmung von spezifischen Gewichten diente, zu bauen. Die Arbeit ist sehr sorgfältig durchgeführt; sie gibt eine gute Übersicht über die Literatur über das Astrolab, dann eine Beschreibung, bei der die vorkommenden technischen Ausdrücke zum Teil mitgeteilt sind, und zwar deutsch und in Umschrift der arabischen Namen. Ein dritter Abschnitt behandelt die Inschriften auf dem Astrolab, die im wesentlichen für den Arabisten von Wert sind. Ein letzter Abschnitt erläutert eine Reihe von Anwendungen. Bei der Bedeutung des Astrolabs, mit dem sich z. B. der Naturforscher al Biruni eingehend beschäftigt hat, ist die vorliegende Schrift für jeden, der sich mit der Geschichte der Naturwissenschaften befaßt, von Wert.

E. Wiedemann.

Émile Meyerson, De l'explication dans les sciences. 2 Bände, 338 u. 469 S. Paris, Payot & Cie. 1921.

Das vorliegende Werk untersucht vom erkenntnistheoretischen Standpunkt aus die Methodik der theoretischen Naturwissenschaften. Obwohl es schon vor 5 Jahren erschienen ist, glauben wir doch, es hier besprechen zu sollen, da es offenbar in Deutschland noch nicht die Beachtung gefunden hat, die es verdient.

Die Darstellung geht von der Feststellung aus, daß der Naturforscher die Gegenstände so behandelt, als existierten sie unabhängig von ihm, und zwar gilt dies ausnahmslos, der philosophische Standpunkt des Forschers mag sein, welcher er wolle. Im Gegenteil, wo sich Erscheinungen zeigen, die daran erinnern, daß die Wahrnehmung etwas Subjektives ist, wie etwa die des optischen Kontrastes, sucht man ängstlich die daraus entstehenden „Beobachtungsfehler" zu eliminieren. Ein Blick auf den Gang der Wissenschaft enthüllt weiter die zweite Grundtatsache, daß die Forscher zu allen Zeiten versucht haben, die beobachteten Erscheinungen zu *erklären*.

Beide Tatsachen stehen im Widerspruch mit der Doktrin des philosophischen Positivismus, die von *Comte* begründet wurde und in Deutschland vor allem durch *Mach* vertreten worden ist; bekannt ist die Formulierung in *Kirchhoffs* Einleitung der Mechanik, wonach es deren Aufgabe sei, die Bewegungen zu beschreiben, nicht aber ihre Ursache zu suchen. Demgegenüber weist der Verf. ausführlich nach, daß es eine streng positivistische Wissenschaft nie gegeben habe. Es kann keine einfachere und denkökonomischere Beschreibung geben, als die der Himmelsbewegungen durch das Gravitationsgesetz; trotzdem hat man sich seit seiner Aufstellung immer bemüht, es zu „erklären". Ein sehr eindrucksvolles Beispiel aus neuerer Zeit liefert der *Solvay*-Kongreß; es ist nur zu offenbar, daß dort nicht die Beschreibung, sondern die widerspruchsfreie Erklärung der physikalischen Tatsachen gesucht wurde. Dieser Drang nach der Erklärung ist so stark, daß die klarsten experimentellen Gegenbeweise noch keine Theorie haben stürzen können, ehe nicht eine andere Theorie auf dem Plan erschienen war. Auch logische Schwierigkeiten schaden einer Theorie so wenig, daß man die Schwäche der Grundlagen sogar als wesentliches Merkmal physikalischer Theorien betrachten kann; man denke an die Eigenschaften, die die Undulationstheorie dem Lichtäther zuschrieb, oder an die Dunkelheiten des Valenzbegriffes.

Der *Gang der Erklärung* ist nun der, daß wir zu jeder Veränderung eine Ursache suchen. Die einfachste Art der Erklärung ist die, daß sich eigentlich gar nichts verändert habe, daß etwas, was wir eben deshalb als das Wesentliche ansehen, erhalten geblieben sei; z. B. die Energie bei dynamischen, die Eigenschaften der Atome bei chemischen Veränderungen. Der Identitätsbegriff zeigt sich auch hier als Grundlage des Denkens. Es ist nur die Frage, wie es überhaupt möglich ist, das physikalische Geschehen als Folge von Identitäten aufzufassen. Es ist dieselbe Frage wie die, woher der Fortschritt in einem mathematischen Beweise, der doch auch eine Folge von Gleichungen ist, kommt. Dieser Widerspruch wird gelöst durch die Bemerkung, daß eigentlich keine Identität vollkommen sei; zwei kongruente Dreiecke haben doch nicht die gleiche Lage, zwei gleiche Atome unterscheiden sich doch noch nach Raum und Zeit. Diese Unterschiede werden vom Geist bewußt vernachlässigt, und in diesem Sinn spricht der Verfasser von *Identifizierung*. Der Zusammenhang mit der *Hegel*schen Lehre von dem Widerspruch, den jeder Begriff

enthalte, und der zum Fortgehen über ihn hinaus nötige, ist deutlich.

Es ist danach erklärlich, daß die Naturwissenschaft zu einem Weltbild führt, dessen einzelne Dinge (die Atome oder deren Bausteine) sich eigentlich nur noch nach Lage und Bewegung unterscheiden; man kann das als eine Abart des Eleatismus ansehen, dessen Grundlagen ja auch ähnliche waren. Die beherrschende Stellung, die dabei den räumlichen Bestimmungsstücken zugewiesen wird, macht die Bedeutung der Mathematik für die Naturwissenschaft verständlich. Es ist übrigens merkwürdig, daß in diesem Weltbild die ganze anfangs als existierend angenommene Außenwelt gleichsam zerstört ist, aber dafür sind neue als existierend gedachte Dinge (eine bestimmte Struktur der Körper, Atome, Ladungen, Feldstärken) geschaffen worden, als Beweis dafür, wie stark das ontologische Bedürfnis ist.

Die Suche nach Erklärungen setzt natürlich voraus, daß die Welt für begreifbar gehalten wird; die Forschung findet aber einige wenige „Irrationalien" auf, die als gegeben hingenommen werden müssen. M. nennt als solche das Spezifische der Empfindungen, die Übertragung von kinetischer Energie beim Stoß, den unwahrscheinlichen Anfangszustand der Statistik; andere Gegebenheiten mögen sich hinter den chemischen und Quanten-Erscheinungen verstecken.

Indem wir die Grundgedanken des Werkes anführten, haben wir viele sehr fesselnde Dinge weglassen müssen, wie etwa die Geschichte der Phlogiston-Theorie oder die ausführliche Besprechung der Schelling-Hegelschen Naturphilosophie, wie denn überhaupt jeder Schritt der Beweisführung durch eine Fülle von Belegen aus der Geschichte der Physik und Chemie gestützt wird. Wir glauben, das Buch, das gleichsam eine Psychologie der theoretischen Naturwissenschaften entwickelt, und aus dem jeder Fachgenosse reiche Anregungen schöpfen wird, warm empfehlen zu können. H. Salinger.

Fr. Wolf, Die schnellbewegten Elektronen. Gr.-8⁰. 125 S. mit 26 Abb. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, A.-G. (Sammlung Vieweg, Heft 81.) 1925. Geh. M. 7.50.

Der Titel trägt den Zusatz: „Stand und Entwicklung der heutigen Kenntnis, mit besonderer Rücksicht auf die Vorgänge beim radioaktiven Zerfall". Gibt man der Wendung „mit besonderer Rücksicht auf" den Sinn „unter Beschränkung auf", dann erkennt man eher den Inhalt des Buches als unter dem Titel, unter dem es angekündigt wird; denn dieser Beschränkung sind manche schöne Arbeiten über schnelle Kathodenstrahlelektronen, z. B. von J. J. Thomson, Wiechert, Kaufmann (S. 7), die aussichtsreiche Methode von H. Busch und die exakten Messungen von Guye und seinen Mitarbeitern ganz oder fast völlig zum Opfer gefallen, wenn auch diese Beschränkung nicht überall in Abschnitt II und III mit der gleichen Strenge durchgeführt ist.

Nach der Einleitung (S. 1—8), die unter anderem eine klare Ableitung der Ablenkung eines Elektronenstrahles im magnetischen und im elektrischen Felde und einige ausgewählte Einzelarbeiten enthält, geht der Verf. zur Besprechung des Abschnittes I „Von der Entdeckung der Radioaktivität bis zur Erkenntnis des Wesens der β-Strahlen" (S. 8—14) über. Daran schließt sich das erste Hauptkapitel: Abschnitt II „Über die Masse des Elektrons und ihre Abhängigkeit von der Geschwindigkeit" (S. 14—37). In ihm wird der Kampf um die Formel, nach der die Elektronenmasse von der Geschwindigkeit abhängt, behandelt, unter anderem ausführlich die Kaufmannsche Methode, die Ableitung der Lorentzschen Formel nach Hasenöhrl und die Buchererschen Messungen. Bei letzteren wäre vielleicht der Hinweis, daß die Methode der kompensierten Strahlen schon vorher von Bestelmeyer angewandt wurde und methodisch auf W. Wien (Verh. 1897, Nachtrag) zurückgeht, trotz des knappen Raumes am Platze gewesen; ebenso eine Einschränkung der „allergrößten Sorgfalt", mit der Bucherer die Apparatdimensionen und Feldstärken bestimmt (vgl. Neumanns Korrektur der Werte von Bucherer u. Wolz, die ebenso wie der Cl. Schaefersche Nachtrag fehlt).

Das zweite Hauptkapitel handelt als Abschnitt III „Über die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie" (S. 37—66). Die Kenntnis dieses Gebietes verdankt man zum größten Teile P. Lenard und seinen Schülern, deren Arbeiten und Ansichten in neuerer Zeit wohl nur in dem für den Laien schwer lesbaren „Quantitativen über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten" von P. Lenard zusammenfassend dargestellt sind. Dem Verf. gelingt eine gute und leicht lesbare Darstellung, sie ist deshalb besonders zu begrüßen.

Der IV. Abschnitt handelt „Über die Geschwindigkeit der von radioaktiven Stoffen ausgesandten β-Strahlen" (S. 66—93). Hier werden die verschiedenen Methoden und Arbeiten, die die Auflösung der β-Strahlspektren zum Ziele haben, in sehr klarer und ausführlicher Weise beschrieben.

Im V. Kapitel „Versuche zur Deutung der β-Strahlspektren" (S. 93—113) zeigt der Verf., wie sich die heute als gültig angenommenen Vorstellungen über die Entstehung der β-Strahlen entwickelt haben. Bei dieser Betrachtung konnte leider die (später als das Buch erschienene) in gewisser Weise als Abschluß zu betrachtende Arbeit: L. Meitner (Zeitschr. f. Phys. **34**, 807, 1925) nicht mehr berücksichtigt werden.

Das Buch — in seiner Gesamtheit betrachtet — zeigt, daß der Verf. sein im Vorwort ausgesprochenes Hauptziel, dem Studierenden und dem auf anderem Gebiete beheimateten denkenden Menschen den Weg zum Verständnis der besprochenen Fragen zu erleichtern und einiges Interesse für sie zu erwecken, durch seine klare flüssige Darstellung in vollem Maße erreicht hat. Der Fachmann wird mit vereinzelten Punkten, z. B. bei der Literaturauswahl und bei der Beurteilung einzelner Arbeiten und Ansichten in noch nicht völlig abgeschlossenen Teilgebieten, nicht immer ganz übereinstimmen. Rusch.

E. Tiede u. F. Richter, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie. II. Bd., 2. Hälfte. Gr.-8⁰. X u. 993 S. m. 624 Abb. im Text und auf Tafeln. Berlin u. Leipzig, Walter de Gruyter u. Co. 1925. Geh. M. 54.—, geb. M. 58.—.

Nach einer über sechsjährigen Pause geht jetzt das Stählersche Handbuch in einem etwas veränderten Geiste seiner Vollendung entgegen. Vom zweiten Bande — Physikalische und chemische Operationen — liegt jetzt die zweite Hälfte — Physikalische und chemische Operationen besonderer Art — vor. Die Frage, ob der sehr inhaltreiche Band für den Physiker von Interesse ist, bedeutet die Frage nach der Abgrenzung überhaupt zwischen anorganischer und physikalischer Chemie einerseits, zwischen physikalischer Chemie und Physik anderseits. Es ist heute schon trivial, zu sagen, daß diese Grenzen sich verwischen. Nicht nur, daß

die Fragen, die von jeher den Chemiker im Innersten bewegen, heute ihre Beantwortung vom theoretischen Physiker erfahren, auch in ihren experimentellen Methoden, denen dieser Band gewidmet ist, wachsen die genannten drei Forschungszweige immer mehr zusammen. So findet man in diesem anorganisch-chemischen Handbuch Aufsätze über Röntgenuntersuchung, Kristallbestimmung, Hochvakuumtechnik, Massenspektroskopie, also über ursprünglich physikalische Domänen, über Hochdruckarbeiten, Reaktionen in Entladungen, radioaktive Indikatoren, Photochemie, also physiko-chemische Arbeitsgebiete. Aufsätze, die durch Autor und Abfassung wertvollste Bereicherungen der Literatur jedes dieser Gebiete auch für den Physiker und Physikochemiker im engeren Sinne bilden. Natürlich kann man bei dem einen oder anderen dieser Abschnitte (z. B. Massenspektroskopie) streiten, ob sie nicht den Rahmen eines Werkes überschreiten, das des Anorganikers Laboratoriumsrüstzeug behandeln soll. Jedoch soll man eine recht weitherzige Fassung des Begriffs „Anorganische Chemie" niemals tadeln, und besonders wenn man zukünftige Notwendigkeiten ins Auge faßt, schadet grundsätzlich ein Zuviel weniger als ein Zuwenig. Diese Überlegung dürfte auch die Herausgeber zu ihrem Standpunkte diesen „Grenzgebieten" gegenüber bewogen haben.

Besonders dankenswert erscheint dem Referenten der Abschnitt „Mikrochemie", der in übersichtlicher Anordnung eine sonst schwer zu findende Zusammenstellung der zahlreichen eleganten und geistreichen und unbedingt noch viel zu wenig angewandten Methoden bringt. Ähnliches gilt von dem Aufsatze über Analyse unter Verwendung von Membranfiltern. Hingewiesen sei neben den schon erwähnten sehr wertvollen und vollständigen kristallographischen bzw. röntgenoptischen Abschnitten besonders auf die theoretisch wie experimentell ausgezeichneten „Arbeitsmethoden der Photochemie". Im übrigen möge das Inhaltsverzeichnis für den Inhalt des Bandes sprechen: Umsetzungen sehr kleiner Stoffmengen (Mikrochemie) (Emich-Graz), Arbeiten mit kleinen Mengen flüchtiger Stoffe (Vermehren-Berlin), Die chemische Analyse unter Verwendung von Membranfiltern (Jander-Göttingen), Ultrafiltergeräte nach Bechhold-König (Richter-Berlin), Glasfiltration (Richter-Berlin), Elektrometrische Maßanalyse (Zintl-München), Radioelemente als Indikatoren (Paneth-Berlin und Bothe-Charlottenburg), Kristallbestimmung (Goßner-München), Experimentelle Methoden der Strukturanalyse und Röntgenspektroskopie (einschließlich Hochspannungstechnik) (Schleede-Berlin), Hochvakuumtechnik (Schleede-Berlin), Massenspektroskopie (Richter-Berlin), Arbeiten unter hohem Druck (Haehnel-Berlin), Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel (Bronn-Hannover), Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel (Bronn-Hannover), Flüssiger Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel (Richter-Berlin), Allgemeine präparative Elektrolyse (Arndt-Charlottenburg), Die Anwendung der Elektrolyse bei der Reindarstellung von Substanzen (Richards-Cambridge Mass.), Arbeitsmethoden der Photochemie (Jung-Berlin), Umsetzungen mittels stiller elektrischer Entladungen (Tiede-Berlin), Umsetzungen im Lichtbogen (mit einem Anhang über Umsetzungen in Flammen) (Richter-Berlin).

Man mag daraus ersehen, wie sehr das Ziel der „Belebung und Vertiefung der deutschen Experimentalforschung" von den Herausgebern und dem Stabe ausgezeichneter Mitarbeiter durch dieses Werk gefördert werden dürfte. Das Buch ist für den experimentellen Forscher unschätzbar. G.-M. Schwab.

A. Benrath, Physikalische Chemie. II. Teil: Thermische und photochemische Gleichgewichts- und Geschwindigkeitslehre. 8⁰. X u. 192 S. Band XIV der „Wissenschaftlichen Forschungsberichte". Dresden u. Leipzig, Th. Steinkopff. 1925. Geh. M. 8.50, geb. M. 9.70.

Es ist eine gewissermaßen undankbare, aber ungeheuer dankenswerte Aufgabe, der sich der Verfasser unterzogen hat, und die er in einer für den Benutzer des Werkchens erfreulichen Weise gelöst hat. Der Sinn solcher zusammenfassenden Berichte — es werden hier die Arbeiten der letzten zehn Jahre gesichtet und referiert — liegt ja nicht darin, ein glatt lesbares Buch oder gar einen Ersatz der Originalliteratur für den tätigen Forscher zu schaffen. Er liegt vielmehr darin, eine kritische Auswahl zu treffen aus dem Vorhandenen und das Ausgewählte hineinzustellen in die in der Berichtszeit aufgetretenen größeren Zusammenhänge, so daß diese klar erscheinen und doch über die Einzeluntersuchung so viel gesagt wird, daß man weiß, ob man sie aufschlagen muß. Das ist eine vielseitige und nicht widerspruchslose Aufgabe. Der Verfasser drückt denn auch im Vorwort die angetroffene Schwierigkeit der Systematik aus. Man darf ihm jedoch zuerkennen, daß es ihm gelungen ist, die obigen Forderungen zu erfüllen, was bei der weiten Spannung des referierten Gebietes und seiner derzeitigen Fülle von angeschnittenen und ungeklärten Gedanken eine Leistung ist.

Das erste Kapitel umfaßt die Gleichgewichtslehre heterogener Systeme, nachdem die der homogenen im ersten Bande abgehandelt wurde. Es ist sehr schön gelungen, aus den alle Zeitschriften füllenden Abhandlungen über Ein-, Zwei-, Drei- und Mehrstoffsysteme der mannigfaltigsten Komponenten das herauszuholen, was auf diesem theoretisch so abgerundeten Gebiete für anderweitige Fragestellungen immer wichtiger wird. Das zweite Kapitel — Chemische Geschwindigkeitslehre — kann man gerade in Anbetracht des hier besonders spröden und auch wirren Stoffes ausgezeichnet nennen. Die wichtigsten neueren Theorien der Reaktionsgeschwindigkeit — thermodynamische, kinetische und quantentheoretische — sind in ihren Hauptzügen und, was in diesem noch tastenden Forschungszweige die Hauptsache ist, Hauptunterschieden klar und knapp dargestellt. Der näher Interessierte könnte vielleicht finden: zu knapp. Aber die Hauptsache ist ja der Überblick, den man gerade da nicht einer oder der andern Eintagstheorie opfern soll. Entsprechend der Wichtigkeit empirischen Materials für die heutige chemische Kinetik ist zahlreichen Einzelreaktionen in Gas und Lösung ein breiter Raum gewidmet. Am geschlossensten ist die Darstellung im dritten Kapitel — Photochemische Vorgänge —, das ja des Verfassers eigenes Revier ist. Hier kommen die Klärungen und noch mehr die neuen und vertieften Fragestellungen, die die Chemie in der Berichtsperiode von der Quantentheorie erfahren hat, ebenso zur Geltung, wie die kinetischen Fragen der Dunkelreaktion, die hier vielleicht eher zu fassen sind als im thermischen Falle.

Einige störende Druckfehler sowie das häufige versehentliche Auftreten nicht im Text bezeichneter Formelgrößen fallen, zumal bei so einem Buch von ausgesprochenem Gegenwartswert, gegenüber prinzipielleren Vorzügen nicht ins Gewicht. Bedauern möchte der Referent im Hinblick auf die zu erwartende Entwicklung der Epoche, die dies Buch benutzen wird, nur noch, daß die Behandlung der heterogenen Gas-

reaktionen in diesem Rahmen so ganz unterdrückt werden mußte.

Jedenfalls können jedem, der über den augenblicklichen Stand von Teilfragen und Teilliteraturen Aufschluß sucht, die Benrathschen Bändchen trotz ihrer zunächst etwas abschreckend kompendiösen Schreibweise bestens empfohlen werden.

G.-M. Schwab.

J. v. Braun, Lehrbuch der organischen Chemie. Gr. 8°. XII u. 508 S. Leipzig, S. Hirzel. 1925. Geh. M. 22.—, geb. M. 24.—.

In seinem Lehrbuch der organischen Chemie wählt J. v. Braun eine von den übrigen Lehrbüchern abweichende Einteilung, indem er nicht die Art des Kohlenstoffskeletts zum Haupteinteilungsprinzip macht und Verbindungen mit verschiedenen Substituenten und demselben Skelett zusammenfaßt, sondern er beschreibt in den einzelnen Kapiteln immer die aliphatischen und aromatischen Verbindungen mit denselben Substituenten nebeneinander und vergleicht ihre Eigenschaften. Nur die Heterocyklen sind aus begreiflichen Gründen in einem eigenen Kapitel zusammengefaßt. Zweifellos bietet eine derartige Anordnung demjenigen, der bereits gewisse Kenntnisse in der organischen Chemie besitzt, manche neue Anregung. Die Frage, ob sie sich für Anfänger ebensogut eignet, möchte ich nicht unbedingt bejahen. Gerade für diese scheint aber das Lehrbuch seiner im ersten Teil ganz elementaren Behandlung nach geschrieben.

Im zweiten Teil wird eine Anzahl Sonderkapitel gebracht (Eiweißverbindungen, Kohlehydrate, Fette, Purine, Alkaloide und künstliche Arzneimittel, Terpenkörper und Kautschuk, Harze, Gerbstoffe und Fermente und Farbstoffe) von denen einzelne (z. B. Terpene und Kautschuk) mit großer Ausführlichkeit, aber immer in flüssiger sehr klarer Weise behandelt sind. Den Schluß bildet ein geschichtlicher Überblick über die Entwicklung der organischen Chemie von Scheele bis zur Jetztzeit.

K. Schütz.

F. Bolte und H. Meldau, Physik für Seefahrer unter besonderer Berücksichtigung der Funkentelegraphie. (Zugleich fünfte Auflage des Bolteschen Leitfadens für den Unterricht in der Physik.) 359 S. mit 463 Abbildungen. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1925. Geh. M. 17.50, geb. M. 20.—. Elektrizität und Funkentelegraphie, als Sonderdruck aus vorstehendem Buch. 136 S. u. 159 Abb. Geh. M. 6.—.

Das Buch ist für den Gebrauch an Navigationsschulen bestimmt und soll den zukünftigen Schiffsoffizieren die physikalischen Grundlagen für das Verständnis der zahlreichen technischen und auch nautischen Probleme ihres Berufes liefern. Hierdurch ist, wie dies die Verfasser auch im Vorworte betonen, eine weitgehende Beschränkung, sowohl der Tiefe wie dem Umfange des Stoffes nach geboten. Darin allerdings so weit zu gehen, wie es die Verfasser tun, indem sie fast nur Gebiete behandeln, die gegenwärtig einen unmittelbaren Zusammenhang mit der Nautik haben, scheint dem Referenten doch nicht mehr zulässig. So wird in der Lehre vom Licht eigentlich nur die geometrische Optik gebracht. Röntgenstrahlen sind überhaupt nicht genannt. Daß der atomistischen Natur der Elektrizität ganz kurz Erwähnung getan wird, ist nur dadurch bedingt, daß sonst die technisch wichtige Elektronenröhre nicht behandelt werden könnte. Auch der zweite Hauptsatz, isotherme und adiabatische Prozesse sind unerwähnt geblieben.

Abgesehen von diesen Ausständen, die der Referent machen muß, da das Buch seinem Titel nach den Anspruch erhebt, ein Lehrbuch der Physik zu sein, entspricht es hinsichtlich des behandelten Stoffes jedenfalls weitgehend den Anforderungen, die bei einer so spezialisierten Behandlung gestellt werden können. Außerordentlich zahlreich sind die Hinweise auf praktische Anwendungen, wobei manche für den Nichtseefahrer neuartige Beispiele gebracht werden. Die Behandlung ist rein beschreibend; Gesetze in mathematischer Formulierung werden stets ohne Ableitung gebracht. Auf die Behandlung und Handhabung von in der Praxis verwendeten Instrumenten und Geräten wird sehr ausführlich eingegangen, so daß manche Absätze fast den Charakter von Betriebsvorschriften haben. In der Ausdrucksweise wird gelegentlich von der in physikalischen Lehrbüchern üblichen abgewichen, so z. B. der reziproke Ohmsche Widerstand als Leitfähigkeit statt als Leitwert bezeichnet. Motor- und Generatorregel werden beide durch eine etwas gekünstelte rechte Handregel veranschaulicht, die der sonst gebräuchlichen linken und rechten Handregel nicht gleichwertig ist.

Den meisten Absätzen sind einfache Fragen und Übungsaufgaben angegliedert, die vorwiegend den praktischen Anwendungsgebieten entnommen und geeignet sind, das Verständnis des behandelten Stoffes zu fördern.

Zahn.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule München Dr. Helmut Kulenkampf für Physik, an der Technischen Hochschule Warschau Dr. W. Werner für experimentelle Physik und Dr. F. I. v. Wisniewski für theoretische Physik, an der Universität Innsbruck Dr. G. D. Lieber für angewandte Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Karl Freudenberg zum ord. Professor der Chemie und Direktor des Chemischen Laboratoriums an der Universität Heidelberg, der ord. Professor für Elektrotechnik und Maschinenbau an der Universität La Plata Dr. Heinrich Faßbender neuerdings zum a. o. Professor mit Lehrauftrag an der Technischen Hochschule Berlin, der Associate Professor an der Purdue-Universität in Lafayette F. O. Anderegg zum ord. Professor für physikalische Chemie mit Lehrauftrag über Portlandzement an der Pittsburgh Universität, der Associate Professor für physikalische Chemie an der Illinois Universität in Urbana Thomas de Vries in gleicher Eigenschaft an der Purdue Universität in Lafayette, Oberst Umberto Nobile (der Erbauer des Luftschiffes Norge) zum ord. Professor der aeronautischen Technologie am Polytechnikum in Neapel.

Ehrung: Der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität München Geheimrat Dr. Arnold Sommerfeld, der ord. Professor der Physik an der Universität Kopenhagen Dr. Niels Bohr und der ord. Professor der anorganischen Chemie an der Universität Utrecht Dr. Ernst Cohen wurden zu auswärtigen Mitgliedern der Royal Society, der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Lemberg Dr. Ignaz Moscicki zum Staatspräsidenten von Polen gewählt.

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Hermann Reisenegger.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye,** Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 13. Ausgegeben am 1. Juli 1926. No. 713. Printed in Germany. 27. Jahrgang.

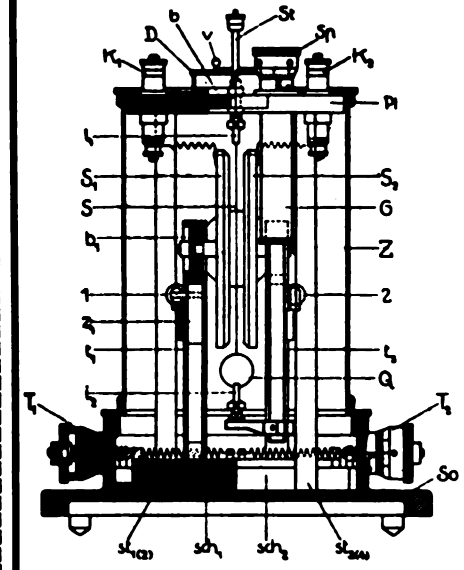
INHALT:

Originalmitteilungen:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923.
Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.



Kugelepiskop. D.R.P. 250314.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 13. | 1. Juli 1926. Redaktionsschluß für No. 15 am 10. Juli 1926. | 27. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Experimentelle Untersuchungen an wässerigen Lösungen einfacher gewöhnlicher Elektrolyte.

Von Herbert S. Harned und Gösta Åkerlöf.

Die Annahme vollständiger Dissoziation starker Elektrolyte ist seit vielen Jahren in einer langen Reihe von Untersuchungen von vielen Forschern[1]) als ein Mittel zur Beschreibung ihrer Eigenschaften herangezogen worden. Die Abweichungen des van't Hoffschen Koeffizienten, des „Dissoziationsgrades" in der klassischen Theorie von Arrhenius, von der Einheit, sind nach dieser Annahme auf Wirkungen des elektrostatischen Feldes der Ionen zurückzuführen. Die am weitesten ausgebildete Theorie für vollständige Dissoziation ist neuerdings von Debye und Hückel[2]) und Hückel[3]) gegeben worden. In Anbetracht der komplizierten Natur des Gegenstandes scheint ihre Theorie eine bemerkenswert genaue Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften einiger Elektrolyte zu geben. Wir glauben nicht, daß die bis jetzt ausgeführten Messungen nach Genauigkeit und Umfang für die Prüfung der Existenz von rein chemischen Bindungen in irgendeiner Elektrolytlösung ausreichen. Es scheint aber, als ob die Theorie von Debye und Hückel geeignet ist, zu prüfen, welche Elektrolyte den idealen Bedingungen vollständiger Dissoziation am nächsten kommen. In der Hoffnung, unsere Kenntnisse dieses Gegenstandes zu erweitern, ist vorliegende experimentelle Untersuchung an eineinwertigen, zweieinwertigen und einzweiwertigen Elektrolyten ausgeführt worden.

In dieser Absicht sind die elektromotorischen Kräfte von passend gewählten, reversiblen Ketten gemessen worden. Diese Kettenmessungen ermöglichen die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyten in reiner Lösung oder in der Lösung eines anderen Elektrolyten. Die Aktivität eines Elektrolyten bei Anwesenheit eines anderen kann auch durch eine Löslichkeitsbestimmung gemessen werden. Diese Methode besitzt aber den Nachteil, daß sie nur für die Konzentration der gesättigten Lösung verwendet werden kann. Die erstere dagegen hat den Vorzug, nicht nur für reine Elektrolyte, sondern auch für gemischte Lösungen bei allen Konzentrationen verwendbar zu sein, wenn von sehr verdünnten Lösungen abgesehen wird. In diesen gibt sie nur in vereinzelten Fällen unter Anwendung äußerster Vorsicht brauchbare Messungen. In Lösungen von 0,01 normal bis zu den höchsten

1) Bjerrum, Proc. 7th Internat. Congr. Applied Chemistry, Sect. X, London 1909; 16 Skand. Naturforsk. Förhandl. 1916, 226; Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 321, 1918; Meddel. Kgl. Vet. Akad. Nobelinst. **5**, Nr. 16, 1919; Zeitschr. f. anorg. Chem. **109**, 275, 1920; Zeitschr. f. phys. Chem. **104**, 406, 1923; Gosh, Journ. Chem. Soc. **113**, 449, 627, 707 u. 790, 1918; Trans. Faraday Soc. **15**, 154, 1919; Journ. Chem. Soc. **117**, 823 u. 1390, 1920; Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 211, 1921; Hertz, Ann. Phys., Reihe 4, **37**, 1, 1912; vgl. auch R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, S. 163 u. f., Voß, Leipzig, 1922; Milner, Phil. Mag. **23**, 551, 1912; **25**, 742, 1913; **35**, 214 u. 352, 1918; Trans. Faraday Soc. **15**, 148, 1919; Sutherland, Phil. Mag. **14**, 1, 1907. Ausführliche Literaturzusammenstellungen geben Fricke, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 161, 1922 u. Ebert, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **18**, 134, 1921; vgl. auch Auerbach, Ergebn. exakt. Naturw. **1**, 228. Springer, Berlin, 1922.

2) Debye, Physik. Zeitschr. **24**, 334, 1923; **25**, 97, 1924; Debye u. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185 u. 305, 1923.

3) Hückel, Physik. Zeitschr. **26**, 93, 1925. Eine Darstellung der Theorie von Debye-Hückel gibt A. A. Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1080, 1924. Siehe auch die zusammenfassende Darstellung der ersten Arbeiten von Debye und Hückel: Hückel, Ergebn. d. exakt. Naturw. **3**, 199, 1924.



Konzentrationen gibt die Messung elektromotorischer Kräfte gewiß eine sehr allgemeine und leicht verwendbare Methode.

Eine thermodynamische Eigenschaft eines Elektrolyten, wie der Aktivitätskoeffizient, kann mathematisch ausgedrückt werden, ohne daß wir den Schwierigkeiten begegnen, die die Verwendung von Funktionen, welche Betrachtungen über Ionenbeweglichkeiten und ihre Änderungen mit der Konzentration erfordern, mit sich bringt. Damit ist es auch eine viel einfachere Aufgabe, die Thermodynamik der Elektrolyte in mathematischen Funktionen wiederzugeben, als z. B. die Leitfähigkeit der Elektrolyte. In der vorliegenden Untersuchung sind Messungen und Berechnungen der Resultate für folgende Ketten ausgeführt worden:

I. H_2/HCl (m_1), $MeCl$ $(m_2)/HgCl/Hg$ oder $AgCl/Ag$
II. H_2/HCl (m_1), $MeCl_2$ $(m_2)/HgCl/Hg$
III. H_2/H_2SO_4 (m_1), Me_2SO_4 $(m_2)/Hg_2SO_4/Hg$
IV. $Ag/AgCl/MeCl$ $(m_1)/Me_xHg/MeCl$ $(m_2)/AgCl/Ag$
V. $Ag/AgCl/MeCl_2$ $(m_1)/Me_xHg/MeCl_2$ $(m_2)/AgCl/Ag$
VI. $Hg/Hg_2SO_4/Me_2SO_4(m_1)/Me_xHg/Me_2SO_4$ $(m_2)/Hg_2SO_4/Hg$
VII. $H_2/MeOH$ $(m_1)Me_xHg/MeOH$ $(m_2)/H_2$
VIII. $H_2/MeOH$ (m_1), $MeCl$ $(m_2)/Me_xHg/MeOH$ $(m_1)/H_2$
IX. $H_2/MeOH$ (m_1), Me_2SO_4 $(m_2)/Me_xHg/MeOH$ $(m_1)/H_2$
X. H_2/HCl (m_1), $MeCl$ (m_2)/ges. $KCl/HgCl/Hg$
XI. $H_2/MeOH$ (m_1), $MeCl$ (m_2)/ges. $KCl/HgCl/Hg$
XII. H_2/H_2SO_4 (m_1), Me_2SO_4 (m_2)/ges. $KCl/HgCl/Hg$
XIII. $H_2/MeOH$ (m_1), Me_2SO_4 (m_2)/ges. $KCl/HgCl/Hg$.

Me entspricht Kalium, Natrium, Lithium, Kalzium, Strontium oder Barium. Alle Messungen dieser Untersuchung sind bei 25° C ausgeführt.

I. Übersicht der experimentellen Methoden.

1. Die Messung der Alkali- und Erdalkalichloridketten mit Wasserstoff-, Kalomel- oder Silber-Silberchloridelektroden.

Die Technik der Messung dieser Ketten ist in einer Reihe von Untersuchungen[1]) beschrieben worden und hat eine hohe Vollendung erreicht. Sie bedarf darum hier keiner besonderen Besprechung. Um Fehler bei der Messung dieser Ketten, besonders bei der Verwendung von konzentrierten Salzlösungen, zu vermeiden, ist es notwendig, die Wasserstoff- und Kalomelelektroden in einer solchen Weise getrennt zu halten, daß *Hg* nicht bis zu der Wasserstoffelektrode hinüberwandern kann. Einige der früheren Messungen[1]) für höhere Salzkonzentrationen haben Fehler von 2—3 Millivolt, die wir auf diese Ursache zurückführen, aber diese Messungen sind wiederholt und berichtigt. Die Kalomelektroden waren nach der gewöhnlichen Methode[2]) und die Silber-Silberchloridelektroden nach der Methode von A. A. Noyes und Ellis[3]) hergestellt.

Eine Wasserstoffelektrode in Lösungen der Azidität 0,01 normal oder höher arbeitete immer zufriedenstellend, wenn sie nach der gewöhnlichen Methode behandelt wurde. Eine dicke oder eine dünne Bedeckung mit Platinschwarz gab mit derselben Lösung übereinstimmende und genaue Resultate. Bei Säurekonzentrationen niedriger als 0,01 normal wurden aber bei Anwesenheit von Salzen fehlerhafte elektromotorische Kräfte erhalten, wenn nicht die Elektroden, nach einer Bedeckung mit einer sehr dünnen Schicht von Platinschwarz, unmittelbar nach der Herstellung verwendet wurden. Die früheren Messungen von Harned und Brumbaugh[4]) mit Lösungen von KCl in 0,001 normal HCl sind infolge Nichtbeachtung dieses Umstandes fehlerhaft. Die revidierten Resultate der Messungen mit diesen Lösungen sind mit Wasserstoffelektroden erhalten worden, die als Kathoden in einer Lösung von 0,5 g Pt in 100 ccm starker HCl durch Elektrolyse während einer Minute mit der Stromdichte 0,3 Amp./cm² hergestellt waren. Das Pt-Blech wurde vor jeder Bestimmung mit feinem Schmirgeltuch abgeputzt[5]).

2. Die Messung der H_2SO_4—Me_2SO_4-Ketten mit Wasserstoff und Hg_2SO_4-Elektroden.

Umfangreichere Messungsreihen mit Hg_2SO_4-Elektroden sind besonders von Randall und Cushman und Harned und Sturgis[6]) aus-

1) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1986, 1916; Ellis, ibid. **38**, 737, 1916; A. A. Noyes u. Ellis, ibid. **39**, 2532, 1917; Loomis, Essex u. Meacham, ibid. **39**, 1133, 1917; Ming Chow, ibid. **42**, 497, 1920.

1) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1808, 1920.
2) Lewis, Brighton a. Sebastian. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2245, 1917; Fales a. Mudge, ibid. **42**, 2434, 1920; Ellis, loc. cit. und andere.
3) A. A. Noyes u. Ellis, loc. cit.
4) Harned u. Brumbaugh, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2729, 1922.
5) Eine ausführliche Beschreibung gibt Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 326, 1926.
6) Randall u. Cushman, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 393, 1918; Harned u. Sturgis, ibid. **47**, 945, 1925; vgl. auch Lewis u. Lacey, ibid. **36**, 814, 1918; Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chem. **68**, 693, 1910.

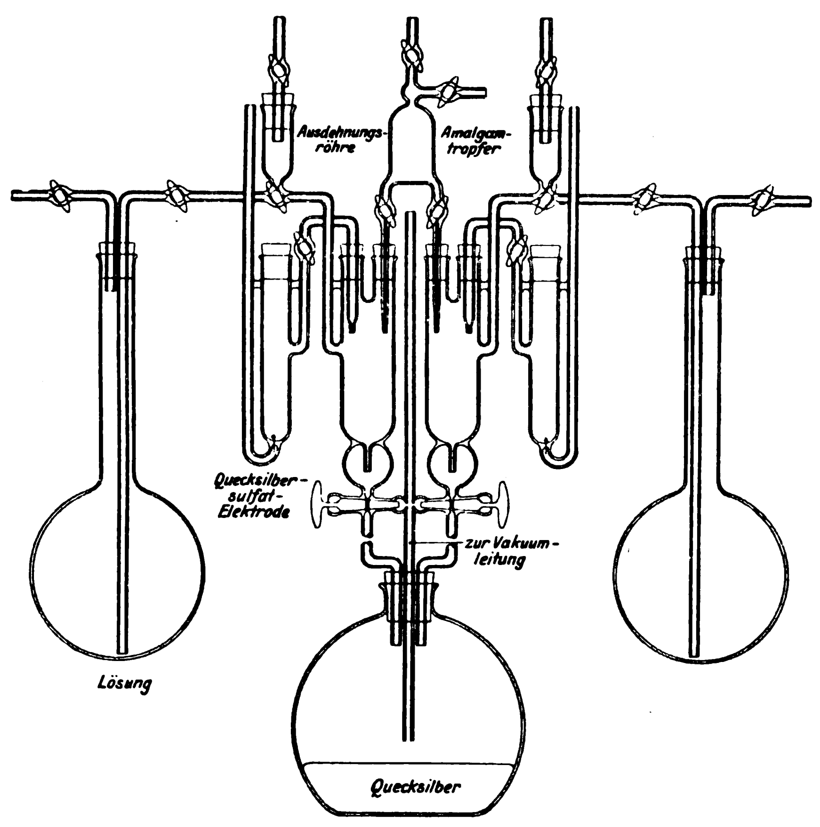


Fig. 1. Apparat zur Messung der Zellen.

geführt und beschrieben worden. Die Methode soll darum hier nicht erörtert werden. Es ist nur zu bemerken, daß diese Elektroden in reinen neutralen Lösungen nicht verwendet werden können. Gut reproduzierbare Werte können noch bei einer Säurekonzentration von 0,002 normal von Salzlösungen der Konzentration 0,05 normal oder höher erhalten werden, aber die Elektroden müssen mit größter Vorsicht gegen die Luft geschützt werden. Eine Versuchsanordnung zur Messung der Amalgamketten ist in Fig. 1 abgebildet. Auf die nähere Beschreibung mag hier verzichtet werden[1]).

3. Die Messung der Amalgamketten mit alkalischen Lösungen.

Die Versuchsanordnung von Knobel[2]) mit strömendem Amalgam und Flüssigkeit war etwas unhandlich und sehr zeitraubend. Es wurde dann von Harned[3]) gezeigt, daß gut reproduzierbare, konstante Messungen leicht zu erhalten waren mit ruhenden Lösungen. Eine weitere

1) Eine ausführliche Beschreibung gibt Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, Mai-Heft, 1926.
2) Knobel, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 488, 1920.
3) Harned, Journ. Amer. Chem Soc. **47**, 676, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **117**, 1, 1925.

Vereinfachung von Åkerlöf[1]) macht die Handhabung sehr einfach. Füllung und Entleerung im Vakuum ermöglichte es, das zeitraubende Auseinandernehmen der Versuchsanordnung nach jeder Messung zu vermeiden. So konnte diese für eine längere Reihe von Messungen verwendet werden, wodurch mehr als die Hälfte der vorher erforderlichen Zeit erspart wurde. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 abgebildet. Die Handhabung ist sehr ähnlich der Methode von Harned und eine nähere Beschreibung erscheint darum hier überflüssig.

4. Die Amalgamelektroden.

Strömende Amalgamelektroden wurden in allen Fällen verwendet. In den Lösungen gelöste Gase wie Luft und CO_2 waren sorgfältig entfernt. Die Konzentration der Amalgame war rund 0,01 Proz. Die Methoden ihrer Herstellung sind in einer Reihe von Untersuchungen[2]) beschrieben worden. Die Amalgame von *K*, *Na*, *Ba* und *Sr* gaben immer sehr konstante

1) Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, Mai-Heft, 1926.
2) MacInnes u. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1445, 1915; MacInnes u. Beattie, ibid. **42**, 1117, 1920; Harned, ibid. **47**, 676, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **117**, 1, 1925.

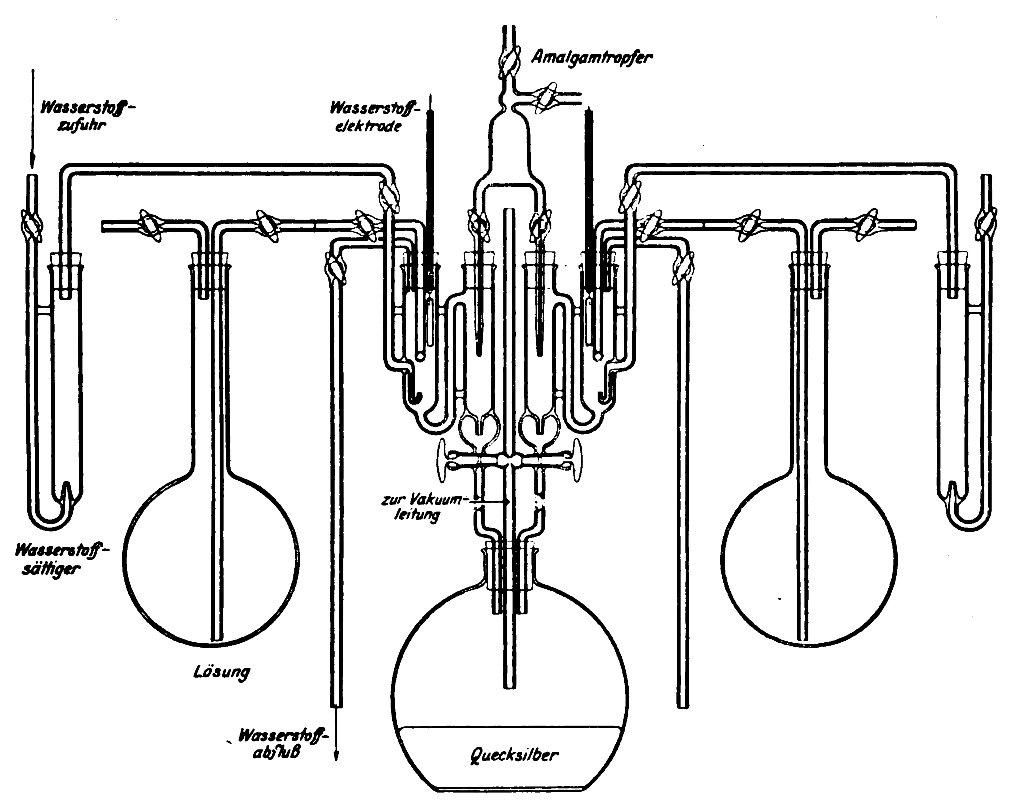


Fig. 2. Apparat zur Messung der Zellen.

Messungen ohne Komplikationen. Es wurde von Lucasse[1]) gefunden, daß *Ca*-Amalgame etwas schwieriger handzuhaben waren. Harned und Swindells[2]) begegneten mit *Li*-Amalgamen in alkalischen *LiCl*-Lösungen großen Schwierigkeiten im Gegensatz zu Mac Innes und Beattie[3]) und Åkerlöf[4]), die ohne auf Komplikationen zu stoßen, neutrale *LiCl*- und Li_2SO_4-Lösungen verwendeten. Harned und Swindells benutzen *Li*-Amalgame mit 0,003—0,005 Proz. *Li*.

5. Die Messung der Ketten mit $HgCl/Hg$ in ges. KCl-Lösung als Hilfselektrode.

Die Messung dieser Ketten ist sehr oft und ausführlich beschrieben worden. Sie sind gewöhnlich mit ruhenden Lösungen gemessen und die Fehler durch etwas veränderliche Flüssigkeitspotentiale können nicht groß sein. Um Variationen dieser Potentiale zu vermeiden, verwendeten Lamb und Larson[5]) Ketten mit strömenden Lösungen für die Flüssigkeitsvereinigung. Eine Versuchsanordnung mit ruhenden Lösungen, die sich als sehr befriedigend erwiesen hat, ist in Fig. 3 abgebildet. Füllung und Entleerung wurde im Vakuum ausgeführt. Nach sorgfältiger Ausspülung des Verbindungsrohres zwischen den Halbketten wurde bei der letzten Füllung der Hahn dieses Rohres geschlossen und die mit der *KCl*-Lösung gemischte Versuchsflüssigkeit wurde dadurch entfernt, daß die Versuchslösung während 1—2 Minuten in Strömung gehalten wurde.

1) Lucasse, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 743, 1925.
2) Harned u. Swindells, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 126, 1926.
3) Mac Innes u. Beattie, loc. cit.
4) Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, Mai-Heft, 1926.
5) Lamb u. Larson, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 229, 1920; vgl. auch Mac Innes u. Yeh, ibid. **43**, 2563, 1921; Scatchard, ibid. **47**, 696, 1925.

Erster Teil. Elektrolyte mit einfachen Ionen.

II. Messungen mit Lösungen von eineinwertigen Alkalichloriden.

1. Messungen der Ketten: $H_2/HCl\ (m_1),\ MeCl\ (m_2)/HgCl/Hg$.

Die experimentellen Resultate der Messungen von Ketten dieser Art bei konstanter Gesamtmolarität und bei konstanter Säure- mit variabler Salzkonzentration sind in Tabelle I, Teil I bzw. Teil II zusammengefaßt. Die Messungen in Teil I sind alle neu ausgeführt; die Werte in Teil II sind jedoch teilweise durch kritische Auswahl älterer Messungen erhalten worden.

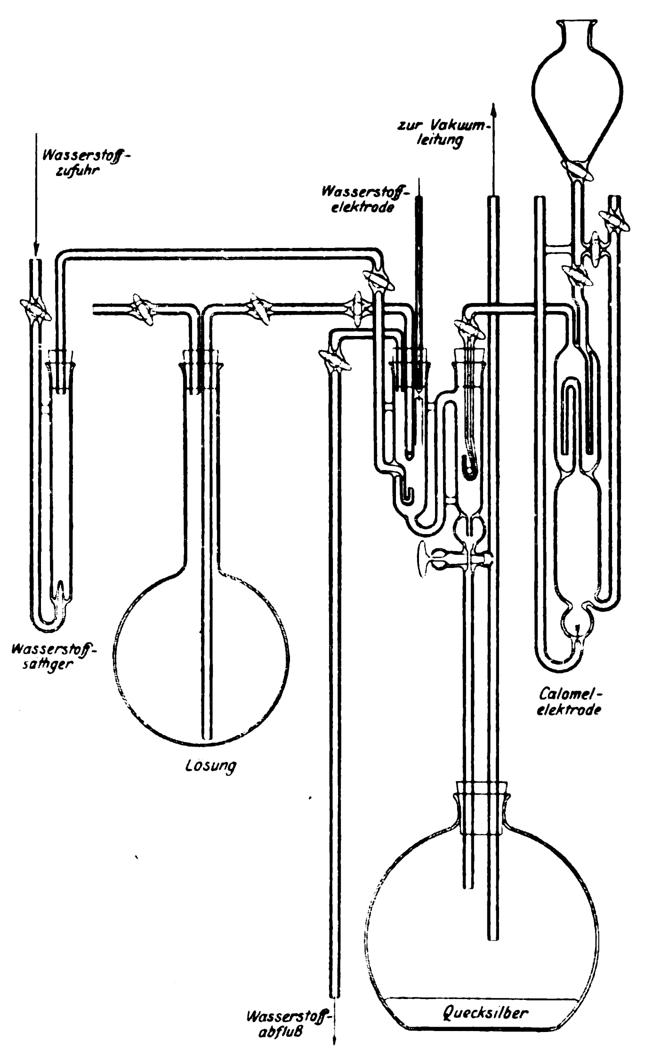


Fig. 3. Apparat zur Messung der Zellen.

m_1 und c_1 bezeichnen die Konzentration der Säure, m_2 und c_2 die Konzentration des Salzes in 1000 g Lösungsmittel bzw. 1000 ccm Lösung, E ist die elektromotorische Kraft der Kette bei 760 mm Hg, und γ bezeichnet, wie es in Amerika üblich ist, den Aktivitätskoeffizienten. Alle Werte sind auf den Standardwert 0,790 für 0,1 molare HCl bezogen und als elektromotorische Kraft der Kette H_2/HCl (0,1)/$HgCl/Hg$ wurde der Wert 0,3989 benutzt. In den Fällen wo $AgCl/Ag$ Elektroden verwendet wurden, sind die elektromotorischen Kräfte auf Kalomelelektroden umgerechnet durch Addition von 0,0466 Volt. Durch Subtraktion der elektromotorischen Kraft einer Salz-Säurekette von der der Kette mit reiner Säure erhalten wir die elektromotorische Kraft $E_0 - E$, der Kette:

$$Hg/HgCl/HCl\,(m_1),\quad MeCl\,(m_2)/H_2/HCl\,(0{,}1)/HgCl/Hg.$$

Die Größe $E_0 - E$ ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$E_0 - E = 0{,}3989 - E = \frac{RT}{NF}\ln\frac{\gamma_{H(S)}\gamma_{Cl(S)}\cdot m_1(m_1+m_2)}{\gamma_{H\,(0,1)}\gamma_{Cl\,(0,1)}\cdot 0{,}1^2}. \qquad (1\,a)$$

Da nach der Definition $\gamma_{HCl} = \sqrt{\gamma_H \cdot \gamma_{Cl}}$ ist, so erhält man:

$$E_0' = E + 0{,}1183 \log \gamma_{HCl_{(S)}} \sqrt{m_1(m_1+m_2)}. \quad (1\,b)$$

wo

$$E_0' = 0{,}3989 + 0{,}0083 \log 0{,}01 \cdot \gamma_{HCl\,(0,1)}$$

ist. Der Index „S" bezeichnet die Salz-Säurelösung.

Eine graphische Untersuchung der Werte für die elektromotorischen Kräfte und Aktivitätskoeffizienten in Tabelle I zeigte, daß der mittlere Fehler etwa $\pm$ 0,2 Millivolt ist. Einige Reihen scheinen ein wenig genauer gemessen zu sein,

Tabelle I, I. Teil. Die Aktivitätskoeffizienten von Chlorwasserstoffsäure in Kalium, Natrium und Lithiumchloridlösungen bei konstanter Gesamtmolarität.

A. Kaliumchlorid, 1. $m_1 + m_2 = 0,1$

c_2	m_1	c_1	E	γ
0,0986	0,001	0,00097	0,5181	0,776
0,0966	0,003	0,00298	0,4897	0,779
0,0926	0,005	0,00496	0,4767	0,777
0,0897	0,01	0,00998	0,4588	0,778
0,0698	0,03	0,0298	0,4307	0,782
0,0498	0,05	0,0498	0,4172	0,782

A. Kaliumchlorid, 2. $m_1 + m_2 = 1$

c_2	m_1	c_1	E	γ
0,966	0,001	0,00097	0,4638	0,706
0,965	0,002	0,00193	0,4456	0,712
0,964	0,003	0,00290	0,4356	0,706
0,962	0,005	0,00484	0,4225	0,705
0,957	0,01	0,00968	0,4042	0,712
0,948	0,02	0,0193	0,3866	0,709
0,938	0,03	0,0290	0,3760	0,712
0,920	0,05	0,0484	0,3635	0,702
0,872	0,1	0,0968	0,3450	0,713
0,776	0,2	0,1940	0,3268	0,719
0,680	0,3	0,291	0,3155	0,731
0,487	0,5	0,487	0,3009	0,752
0	1,0	0,980	0,2795	0,806

A. Kaliumchlorid, 3. $m_1 + m_2 = 3$

c_2	m_1	c_1	E	γ
2,743	0,002	0,00183	0,4077	0,859
2,741	0,005	0,00457	0,3843	0,857
2,736	0,01	0,00915	0,3664	0,859
2,728	0,02	0,0183	0,3488	0,857
2,702	0,05	0,0458	0,3252	0,856
2,657	0,1	0,0916	0,3071	0,861
2,568	0,2	0,1834	0,2883	0,876
2,300	0,5	0,460	0,2630	0,909
1,848	1,0	0,924	0,2422	0,963
0,934	2,0	1,868	0,2165	1,123
0	3,0	2,83	0,1981	1,311

C. Lithiumchlorid, 2. $m_1 + m_2 = 1$

c_2	m_1	c_1	E	γ
0,979	0,001	0,00098	0,4569	0,807
0,975	0,005	0,0049	0,4154	0,806
0,970	0,01	0,0098	0,3978	0,803
0,882	0,1	0,0980	0,3389	0,802

C. Lithiumchlorid, 3. $m_1 + m_2 = 3$

c_2	m_1	c_1	E	γ
2,829	0,001	0,00094	0,4040	1,309
2,825	0,005	0,00472	0,3625	1,310
2,820	0,01	0,00944	0,3450	1,302
2,736	0,1	0,0944	0,2864	1,320

B. Natriumchlorid, 1. $m_1 + m_2 = 0,1$

c_2	m_1	c_1	E	γ
0,0987	0,001	0,00098	0,5177	0,782
0,0967	0,003	0,00298	0,4895	0,782
0,0947	0,005	0,00498	0,4763	0,783
0,0897	0,01	0,00998	0,4584	0,785
0,0699	0,03	0,0298	0,4304	0,787
0,0498	0,05	0,0498	0,4170	0,786

B. Natriumchlorid, 2. $m_1 + m_2 = 1$

c_2	m_1	c_1	E	γ
0,977	0,00096	0,00094	0,4609	0,762
0,976	0,00193	0,00189	0,4430	0,763
0,975	0,00282	0,00275	0,4331	0,765
0,973	0,00481	0,00472	0,4195	0,764
0,970	0,01	0,0098	0,4006	0,765
0,960	0,02	0,0196	0,3828	0,765
0,950	0,03	0,0294	0,3724	0,765
0,931	0,05	0,0490	0,3593	0,764
0,882	0,1	0,098	0,3414	0,766
0,784	0,2	0,196	0,3235	0,770
0,686	0,3	0,294	0,3126	0,774
0,490	0,5	0,490	0,2990	0,782

B. Natriumchlorid, 3. $m_1 + m_2 = 3$

c_2	m_1	c_1	E	γ
2,829	0,001	0,00094	0,4133	1,090
2,829	0,001	0,00094	0,4137	1,082
2,827	0,0031	0,00285	0,3846	1,087
2,825	0,0051	0,00477	0,3710	1,087
2,820	0,01	0,00944	0,3544	1,085
2,820	0,0102	0,00966	0,3536	1,088
2,810	0,0212	0,0191	0,3553	1,080
2,782	0,05	0,0472	0,3131	1,084
2,782	0,05	0,0472	0,3132	1,082
2,736	0,1	0,0944	0,2953	1,084
2,640	0,2	0,1886	0,2773	1,088
2,358	0,5	0,472	0,2529	1,106
1,886	1,0	0,944	0,2338	1,135
0,944	2,0	1,886	0,2123	1,224

C. Lithiumchlorid, 1. $m_1 + m_2 = 0,1$

c_2	m_1	c_1	E	γ
0,0987	0,001	0,00098	0,5174	0,787
0,0967	0,003	0,00298	0,4892	0,787
0,0947	0,005	0,00498	0,4760	0,788
0,0897	0,01	0,00998	0,4583	0,786
0,0699	0,03	0,0298	0,4302	0,789
0,0498	0,05	0,0498	0,4168	0,788

aber es sind auch eine kleine Anzahl Messungen mit einem Fehler von etwa $\pm$ 0,5 Millivolt vorhanden. Die Bestimmungen bei konstanter Gesamtmolarität stimmen gut mit denen bei konstanter Säure- und variablen Salzkonzentrationen überein.

2. Empirische Betrachtungen über diese Messungen.

Die Werte von γ als Funktion des Logarithmus der Säurekonzentration bei den Gesamtkonzentrationen 1 und 3 sind in Fig. 4 graphisch wiedergegeben. Der Aktivitätskoeffizient der Säure nimmt mit abnehmender Säurekonzentration erst ab, bekommt aber bald einen konstanten Wert, der gegen verschwindende Säurekonzentrationen beibehalten wird; mit andern Worten, der Aktivitätskoeffizient wird unabhängig von der Konzentration der Säure. Die 0,1 M-Reihen geben Kurven derselben Art.

Die Werte von γ in den Salz-Säurereihen mit 0,01 und 0,1 M-Säure als Funktion der Quadratwurzel aus der Gesamtmolarität finden wir in Fig. 5. Diese Kurven haben Minima ähnlich denen, welche die entsprechenden Kurven für die Alkali-

Tabelle I. II. Teil. Die Aktivitätskoeffizienten von Chlorwasserstoffsäure in Kalium, Natrium und Lithiumchloridlösungen bei konstanter Säure- und variabler Salzkonzentration.

A. Kaliumchlorid, 1. $m_1 = 0,1$, $c_1 = 0,0996$ 1)

c_2	m_2	E	γ
0,847	0,9	0,3450	0,713
2,66	2,9	0,3071	0,861

A. Kaliumchlorid, 2. $m_1 = 0,1004$, $c_1 = 0,1$ 2)

c_2	m_2	E	γ
0,06	0,0601	0,3887	0,762
0,1	0,1004	0,3837	0,750
0,12	0,1205	0,3810	(0,754)
0,2	0,2015	0,3743	0,734
0,24	0,2420	0,3710	(0,735)
0,4	0,406	0,3622	0,718
0,5	0,5086	0,3574	0,718
0,6	0,612	0,3535	0,716
0,9	0,928	0,3439	0,719
1,2	1,245	0,3359	0,733
1,8	1,913	0,3226	0,778

A. Kaliumchlorid, 3. $m_1 = c_1 = 0,01$ 5)

c_2	m_2	E	γ
0,0	0,0	0,5104	0,902
0,02	0,02	0,4859	0,836
0,04	0,04	0,4744	0,812
0,0996	0,1	0,4563	0,779
0,297	0,3	0,4336	0,722
0,492	0,5	0,4215	0,712
0,968	1,0	0,4036	0,717
1,880	2,0	0,3820	0,777
0,0877	0,09	0,4588	0,781
0,958	0,99	0,4042	0,712
2,745	2,99	0,3664	0,859

C. Lithiumchlorid, 1. $m_1 = 0,1$, $c_1 = 0,0996$ 4)

c_2	m_2	E	γ
0,0704	0,0705	0,3869	0,764
0,1099	0,1101	0,3816	0,763
0,1997	0,2004	0,3733	0,751
0,3668	0,3693	0,3617	0,752
0,6950	0,704	0,3465	0,772
0,985	1,007	0,3353	0,819
2,108	2,198	0,3015	1,095
3,448	3,695	0,2669	1,675
0,417	0,4203	0,3587	0,758
2,745	2,9	0,2864	1,319

B. Natriumchlorid, 1. $m_1 = 0,1$, $c_1 = 0,0096$ 1)

c_2	m_2	E	γ
0,874	0,9	0,3414	0,765
2,732	2,9	0,2953	1,084

B. Natriumchlorid, 2. $m_1 = 0,1004$, $c_1 = 0,1$ 3)

c_2	m_2	E	γ
0,1	0,1003	0,3830	0,760
0,2	0,2014	0,3738	0,742
0,36	0,3636	0,3624	0,746
0,5	0,506	0,3559	0,741
0,6	0,608	0,3514	0,747
0,9	0,918	0,3404	0,771
1,0	1,023	0,3372	0,783
1,2	1,243	0,3312	0,804
1,8	1,871	0,3152	0,907
2,0	2,094	0,3102	0,948

B. Natriumchlorid, 3. $m_1 = c_1 = 0,01$ 1)

c_2	m_2	E	γ
0,0897	0,09	0,4584	0,784
0,968	0,99	0,4006	0,764
2,810	2,99	0,3544	1,085
0,0997	0,1	0,4566	0,784 6)
0,1950	0,2	0,4415	0,751
0,494	0,5	0,4203	0,729
1,920	2,0	0,3748	0,891

C. Lithiumchlorid, 2. $m_1 = c_1 = 0,01$ 3)

c_2	m_2	E	γ
0,0077	0,0077	0,4975	0,872
0,0103	0,0103	0,4944	0,865
0,0194	0,0194	0,4863	0,872
0,0420	0,0422	0,4727	0,822
0,0725	0,0727	0,4627	0,794
0,1206	0,1209	0,4522	0,774
0,1984	0,1989	0,4412	0,758
0,4018	0,4024	0,4244	0,749
0,690	0,699	0,4093	0,766
0,982	1,004	0,3976	0,805
2,099	2,189	0,3639	1,054
0,0898	0,09	0,4583	0,786 1)
0,970	0,99	0,3978	0,804
2,812	2,99	0,3450	1,302

1) Vgl. mit Teil I. — 2) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1986, 1916. — 3) Harned, ibid. **42**, 1808, 1920. — 4) Harned u. Swindells, ibid. **48**, 126, 1926. — 5) Harned u. Brumbaugh, ibid. **44**, 2729, 1922. — 6) Harned, Zeitschr. f. physik. Chem. **117**, 1, 1925.

halogenide und HCl zeigen. Die Kurven für die zwei Reihen von KCl—HCl-Lösungen sind ein wenig verschieden, aber die der $LiCl$—HCl-Lösungen decken einander vollkommen.

Die Werte von log γ als Funktion der Säurekonzentration bei der Gesamtkonzentration 3 M sind in Fig. 6 dargestellt. Diese Kurven sind innerhalb experimenteller Fehler gerade Linien, wie auch die korrespondierenden Kurven der 0,1 und 1 M Reihen mit etwas größerer Genauigkeit zeigen. Der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten der Säure ist also eine lineare Funktion der Salzkonzentration. Die Beziehung dieser Tatsache zu der Theorie von Debye und Hückel soll später behandelt werden.

Es ist von Harned[1]) empirisch gezeigt worden, daß für eine Reihe von Elektrolyten ihre Aktivitätskoeffizienten mit großer Genauigkeit über ein großes Konzentrationsintervall berechnet werden können durch Addition eines linearen Ausdrucks zu der Gleichung von Lewis und Linhart[2]), die für verdünnte Lösungen gültig ist:

$$\log \gamma = -\beta \cdot m^{\alpha'} + \alpha m, \qquad (2)$$

wo α, α' und β Konstanten sind. Es wurde weiter

1) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1808, 1920; **44**, 252, 1922; Taylor, Treatise on Physical Chemistry, Chapt. XII, S. 744, D. vau Nostrand Co., New York, 1924.

2) Lewis u. Linhart, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1951, 1919.

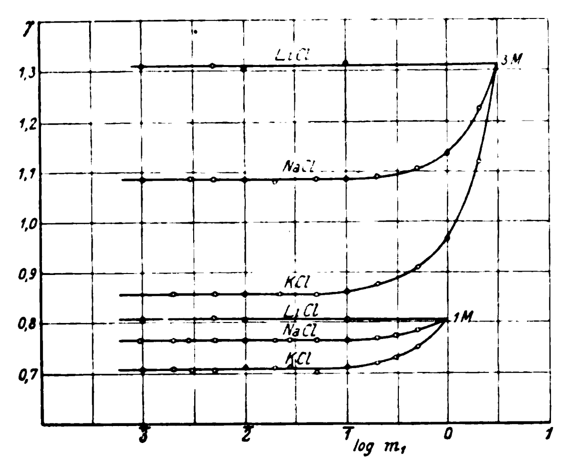


Fig. 4. Aktivitätskoeffizienten von HCl in Alkalichloridlösungen bei konstanter Gesamtkonzentration $m = 1\, m$ und $3\, m$ (Kurven $\gamma \uparrow_{\rightarrow} \log m$).

gezeigt[1]), daß der Aktivitätskoeffizient von HCl in Alkali- und Erdalkalichloridlösungen nach folgender Gleichung berechnet werden kann:

$$\log \gamma = - \beta \cdot \mu^{\alpha'} + \alpha \cdot m_1 + \alpha'' (\mu - m_1), \quad (3)$$

wo α'' eine spezifische Konstante der Salzlösung

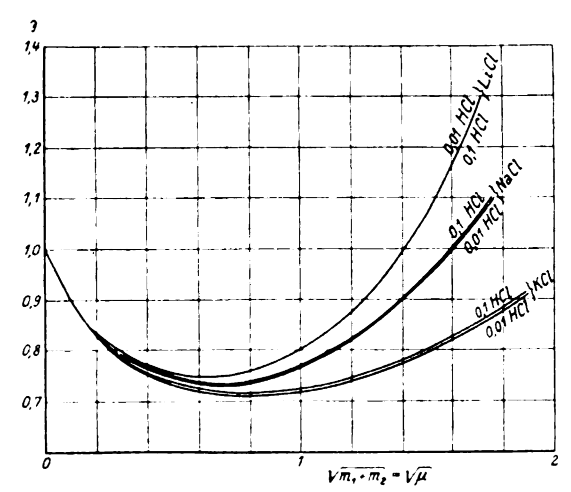


Fig. 5. Aktivitätskoeffizienten von HCl in Alkalichloridlösungen bei der Gesamtkonzentration $m_1 + m_2$ (Kurven $\gamma \uparrow_{\rightarrow} \sqrt{m_1 + m_2}$).

und μ die Ionenstärke[2]), $^1/_2 \sum m_i z_i^2$ (z_i Valenzladung von dem Ion i), bezeichnen. Bei konstanter Ionenstärke erhält man:

$$\log \gamma = m_1 (\alpha - \alpha'') + K, \quad (4)$$

1) Harned u. Brumbaugh, ibid. **44**, 2729, 1922. Es wurde auch von Bjerrum gezeigt, daß seine Hydratationstheorie eine Gleichung mit einem linearen Zusatzglied gibt. Meddel. K. Vet.-Akad. Nobelinst. **5**, Nr. 16, 1919.

2) Lewis u. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1112, 1921.

wo K eine Konstante ist. Der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten folgt also bei konstanter Gesamtmolarität einer geraden Linie. Eine (2) sehr ähnliche Gleichung ist von Brönsted[1]) zur Berechnung von γ bei Konzentrationen kleiner als 0,1 M verwendet worden. Im Gegensatz zu Brönsted ist hier aber immer angenommen, daß diese Gleichung ebensowohl für konzentrierte wie für verdünnte Lösungen angewandt werden kann.

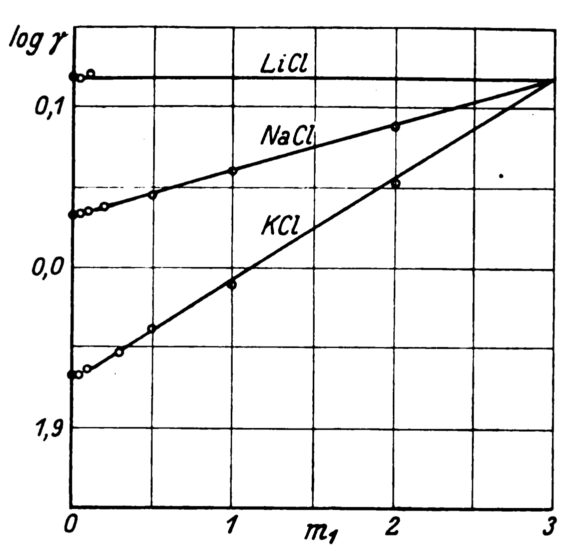


Fig. 6. Aktivitätskoeffizienten von HCl in Alkalichloridlösungen bei konstanter Gesamtkonzentration m_1 (Kurven $\log \gamma \uparrow_{\rightarrow} m_1$).

3. Die Prüfung der Theorie von Debye und Hückel an diesen Messungen.

A. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von HCl in Alkalichloridlösungen. Die Theorie[2]) geht von der Annahme vollständiger Dissoziation aus. Durch eine sehr geniale und relativ einfache Methode wurde in der ersten Arbeit eine Gleichung für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten eines starken Elektrolytes in verdünnter Lösung abgeleitet. Die Theorie wurde dann von Hückel[3]) auf konzentrierte Lösungen erweitert. Er machte dabei zur Erleichterung der Berechnung des Einflusses der elektrischen Feldwirkung der Ionen die Annahme, daß die Dielektrizitätskonstante (DK.) D_0 des Lösungsmittels eine lineare Änderung mit der Konzentration der Elektrolyte erfahre:

$$D = D_0 - \sum \delta_i m_i, \quad (5)$$

wo D die DK. der Lösung und δ_i die spezifische Änderung durch das Ion i ist. Es wurde von

1) Brönsted, ibid, **44**, 938, 1922.

2) Debye u. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923.

3) Hückel, Physik. Zeitschr. **26**, 93, 1925.

Hückel eine allgemeine Gleichung für die Aktivitätskoeffizienten eines beliebigen Ions bei der Anwesenheit von beliebigen anderen in der Lösung abgeleitet. Diese Gleichung ist nicht einfach, aber glücklicherweise hat es sich gezeigt, daß der dem Einfluß der elektrischen Ladungen entsprechende Anteil nahe linear mit der Konzentration anwächst. Für die Aktivitätskoeffizienten eines eineinwertigen Elektrolytes erhält Hückel so mit guter Annäherung:

$$\log f = -\frac{0{,}354\sqrt{2c}}{1 + A\sqrt{2c}} + B\,2c, \qquad (6)$$

wo f der „rationelle" Aktivitätskoeffizient oder das Verhältnis zwischen der Aktivität und dem Molenbruch der Lösung ist. A und B sind Konstanten und c die molare Konzentration in 1000 ccm Lösung. Mit Hilfe der Gleichung (30a) in der Arbeit von Hückel erhalten wir für den „praktischen" Aktivitätskoeffizienten a/m die Gleichung:

$$\log \gamma = -\frac{0{,}354\sqrt{2c}}{1 + A\sqrt{2c}} + B\,2c - \log\left(1 + \frac{w}{1000}\,2m\right), \qquad (7)$$

wo w das Molekulargewicht des Lösungsmittels und m die molare Konzentration in 1000 g Lösungsmittel bezeichnen. Diese Gleichung wurde von Hückel an wässerigen Lösungen von $NaCl$ und $LiCl$ und später auch von Scatchard[1]) an Lösungen von HCl in Wasser und Äthylalkohol für Konzentrationen zwischen 0,0 und 1 M geprüft und bestätigt.

Die Größe der Konstante A ist durch die Annäherungsabstände der Ionen gegeben. In einer Lösung eineinwertiger Elektrolyte mit Ionen, die gleiche Annäherungsabstände haben, muß also bei konstanter Gesamtmolarität der Logarithmus der Aktivitätskoeffizient von einem der anwesenden Elektrolyte sich linear mit der Konzentration ändern. Für Lösungen der Alkalichloride in HCl könnten wir dann der Gleichung (7) folgende Form geben:

$$\left.\begin{aligned} \log \gamma = &-\frac{0{,}354\sqrt{2c_T}}{1 + A\sqrt{2c_T}} + B\,2c_1 + \\ &B'\,2(c_T - c_1) - {}^1\!/_2 \log(1 + 0{,}002\,w m_1) - \\ &{}^1\!/_2 \log(1 + 0{,}002\,w\,m_T), \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

wo c_T und m_T die Gesamtmolarität in 1000 ccm Lösung bzw. 1000 g des Lösungsmittels, c_1 und m_1 die entsprechenden Säurekonzentrationen bezeichnen.

1) Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2098, 1925.

B. Vergleich mit der Erfahrung. Eine Zusammenfassung der Berechnung von A und B für wässerige Lösungen von HCl durch die von Hückel auf S. 123 seiner Arbeit angegebene Methode wird in folgender Übersicht gegeben:

Kette: $H_2/HCl(m)/HgCl/Hg$.

m	c	E	Konstanten
0,1	0,0996	0,3989	A 0,784
1,0	0,980	0,2795	B 0,0805
3,0	2,83	0,1981	

Die von Scatchard für verdünnte Lösungen von HCl berechneten Werte von A und B sind von unseren ein wenig verschieden. Für die Berechnung von B' in Gleichung (8) wurde folgende Methode verwendet. Es wurde erst angenommen, daß die Konstante A für alle Salz-Säurelösungen dieselbe sei:

$$\log \gamma = K + 2c_1(0{,}0805 - B') - {}^1\!/_2 \log(1 + 0{,}036\,m_1), \qquad (9)$$

wo K eine Konstante ist. Dann wurden an sorgfältig gezogenen Kurven die molaren Änderungen von $\log \gamma$ graphisch ermittelt. Die Werte dieser Änderungen gaben in (9) eingesetzt folgende Werte für B':

KCl—HCl-Lös. $B' = 0{,}0453$,
$NaCl$—HCl-Lös. $B' = 0{,}0634$,
$LiCl$—HCl-Lös. $B' = 0{,}0765$.

Wir können jetzt den Aktivitätskoeffizienten von HCl in beliebigen Alkalichloridlösungen berechnen. Einen Vergleich der beobachteten und berechneten Werte gibt Tabelle II. In der vierten Spalte der Tabelle finden wir die Werte von E_0' in Gleichung (1b).

Die Variationen in E_0' geben ein sehr gutes Mittel die Genauigkeit der Messungen und der verwendeten Gleichung zu prüfen. Die Berechnung der Konstanten in Gleichung (8) für reine HCl-Lösungen gab $E_0' = 0{,}2685$, während Scatchard aus anderen Messungen den Wert 0,2689 erhält. Eine bessere Übereinstimmung wäre kaum zu erwarten; die verwendete Gleichung ist ja nur eine Näherungsgleichung. Bei den Salzsäurelösungen sind die größten Abweichungen etwa $\pm$ 1,3 Millivolt, aber die allgemeine Übereinstimmung muß als sehr bemerkenswert betrachtet werden, in Anbetracht der großen Änderungen der Salz- und Säurekonzentrationen. Die beiden Wertereihen von γ bei der Gesamtkonzentration 0,1 M zeigen durchgehends eine sehr schöne Übereinstimmung. Dies war aber auch zu erwarten, teilweise weil die experimentellen Schwierigkeiten in diesem Gebiet gering sind. Bei der Gesamtkonzentration 3 M finden wir

Tabelle II, I. Teil. Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Aktivitätskoeffizienten.
I. Messungen bei konstanter Gesamtkonzentration.

A. Kaliumchlorid, 1. $m_1 + m_2 = 0{,}1$

m_1	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,001	0,776	0,7785	0,2686
0,003	0,779	0,7786	0,2685
0,005	0,777	0,7787	0,2686
0,01	0,778	0,7808	0,2686
0,03	0,782	0,7817	0,2688
0,05	0,782	0,7840	0,2686

A. Kaliumchlorid, 2. $m_1 + m_2 = 1$

m_1	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,001	0,706	0,699	0,2680
0,002	0,712	0,699	0,2676
0,003	0,706	0,699	9.2680
0,005	0,705	0,699	0,2680
0,01	0,712	0,700	0,2676
0,02	0,709	0,701	0,2679
0,03	0,712	0,702	0,2678
0,05	0,702	0,704	0,2685
0,1	0,713	0,709	0,2682
0,2	0,719	0,718	0,2684
0,3	0,731	0,729	0,2683
0,5	0,752	0,750	0,2683

A. Kaliumchlorid, 3. $m_1 + m_2 = 3$

m_1	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,002	0,859	0,859	0,2685
0,005	0,857	0,859	0,2686
0,01	0,859	0,860	0,2686
0,02	0,857	0,861	0,2688
0,05	0,856	0,865	0,2690
0,1	0,861	0,874	0,2691
0,2	0,880	0,882	0,2686
0,5	0,909	0,919	0,2691
1,0	0,963	0,984	0,2696
2,0	1,123	1,134	0,2690
3,0	1,311	1,310	0,2684

C. Lithiumchlorid, 2. $m_1 + m_2 = 1$

m_1	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,001	0,807	0,805	0,2683
0,005	0,806	0,805	0,2682
0,01	0,803	0,805	0,2684
0,1	0,802	0,805	0,2687

C. Lithiumchlorid, 3. $m_1 + m_2 = 3$

m_1	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,001	1,309	1,308	0,2686
0,005	1,310	1,308	0,2684
0,01	1,302	1,308	0,2687
0,1	1,298	1,309	0,2689

B. Natriumchlorid, 1. $m_1 + m_2 = 0{,}1$

m_1	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,001	0,782	0,7849	0,2687
0,003	0,782	0,7850	0,2687
0,005	0,783	0,7851	0,2686
0,01	0,785	0,7852	0,2685
0,03	0,787	0,7863	0,2688
0,05	0,786	0,7873	0,2686

B. Natriumchlorid, 2. $m_1 + m_2 = 1$

m_1	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,00096	0,762	0,759	0,2682
0,00193	0,763	0,759	0,2683
0,00282	0,765	0,759	0,2681
0,00481	0,764	0,759	0,2682
0,01	0,765	0,760	0,2682
0,02	0,765	0,760	0,2682
0,03	0,765	0,760	0,2682
0,05	0,764	0,761	0,2683
0,1	0,766	0,764	0,2684
0,2	0,770	0,768	0,2686
0,3	0,774	0,773	0,2684
0,5	0,782	0,782	0,2686

B. Natriumchlorid, 3. $m_1 + m_2 = 3$

m_1	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,001	1,090	1,103	0,2691
0,001	1,082	1,103	0,2695
0,00307	1,087	1,103	0,2692
0,00515	1,087	1,104	0,2693
0,01	1,085	1,104	0,2694
0,0102	1,088	1,104	0,2697
0,0212	1,080	1,104	0,2697
0,05	1,084	1,109	0,2697
0,05	1,082	1,109	0,2698
0,1	1,084	1,110	0,2697
0,2	1,088	1,115	0.2698
0,5	1,106	1,135	0,2698
1,0	1,135	1,167	0,2699
2,0	1,224	1,236	0,2689

C. Lithiumchlorid, 1. $m_1 + m_2 = 0{,}1$

m_1	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,001	0,787	0,7896	0,2687
0,003	0,786	0,7896	0,2886
0,005	0,788	0,7896	0,2686
0,01	0,786	0,7896	0,2687
0,03	0,789	0,7896	0,2688
0,05	0,788	0,7897	0,2686

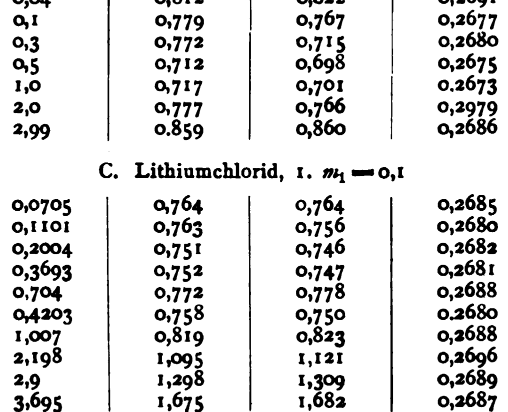
nur in der $NaCl$-Reihe größere Abweichungen in bestimmter Richtung. Sie sind wohl durch die größeren experimentellen Fehler und eine geringe Ungenauigkeit in der Bestimmung der für die Berechnung verwendeten Konstanten verursacht. Eine geringe Änderung von E_0' bei wachsender Elektrolytkonzentration geht aus der graphischen Darstellung in Fig. 7 hervor. Die Werte von E_0' in den Reihen mit konstanter Säurekonzentration sind als Funktion der Gesamtkonzentration aufgetragen. Die Abweichungen von einem konstanten Wert haben bei den drei Salzen denselben Verlauf, sie sind aber für $LiCl-HCl$-Lösungen sehr gering.

C. Die Prüfung der Theorie von Debye und Hückel an Hand der verwendeten Konstanten. Es ist bisher gezeigt worden, daß der Aktivitätskoeffizient von HCl in Alkalichloridlösungen durch eine Gleichung, die gemäß der Theorie annäherungsweise gültig sein sollte, mit großer Genauigkeit berechnet werden kann. Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten von HCl in Salz-Säurelösungen wurde von Hückel mit Hilfe der Kenntnis von den Aktivitätskoeffizienten jedes einzelnen Elektrolytes in reiner Lösung ausgeführt. Wir wollen jetzt die Umkehrung seiner Methode verwenden und die Aktivitätskoeffizienten der Salze in den Salzsäure-

Tabelle II, II. Teil. Messungen bei konstanter Säurekonzentration.

A. Kaliumchlorid, 1. $m_1 = 0{,}1004$

m_2	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,0601	0,762	0,760	0,2686
0,1004	0,750	0,747	0,2684
0,1205	0,754	0,741	0,2678
0,2015	0,734	0,725	0,2680
0,2420	0,735	0,720	0,2675
0,4059	0,718	0,707	0,2678
0,6120	0,716	0,703	0,2678
0,9280	0,719	0,711	0,2682
1,245	0,733	0,727	0,2682
1,913	0,778	0,777	0,2686



A. Kaliumchlorid, 2. $m_1 = 0{,}01$

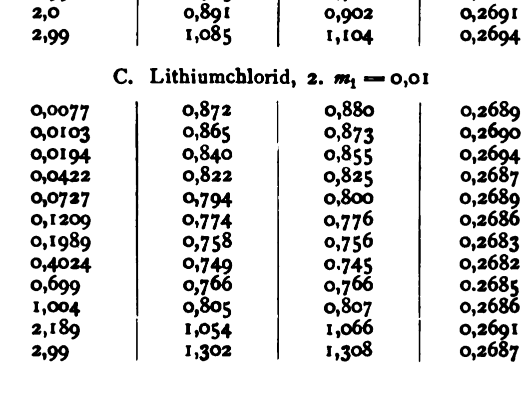
m_2	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,02	0,836	0,852	0,2693
0,04	0,812	0,822	0,2691
0,1	0,779	0,767	0,2677
0,3	0,772	0,715	0,2680
0,5	0,712	0,698	0,2675
1,0	0,717	0,701	0.2673
2,0	0,777	0,766	0,2979
2,99	0.859	0,860	0,2686

C. Lithiumchlorid, 1. $m_1 = 0{,}1$

m_2	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,0705	0,764	0,764	0,2685
0,1101	0,763	0,756	0,2680
0,2004	0,751	0,746	0,2682
0,3693	0,752	0,747	0,2681
0,704	0,772	0,778	0,2688
0,4203	0,758	0,750	0.2680
1,007	0,819	0,823	0,2688
2,198	1,095	1,121	0,2696
2,9	1,298	1,309	0,2689
3,695	1,675	1,682	0,2687

B. Natriumchlorid, 1. $m_1 = 0{,}1004$

m_2	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,1003	0,760	0,753	0,2681
0,2014	0,742	0,738	0,2684
0,3636	0,746	0,731	0,2676
0,5061	0,741	0,733	0,2681
0,6085	0,747	0,739	0,2680
0,9183	0,771	0,766	0,2681
1,023	0,783	0,778	0,2682
1,243	0,804	0,804	0,2685
1,871	0,907	0,903	0,2683
2,094	0,948	0,944	0,2684



B. Natriumchlorid, 2. $m_1 = 0{,}01$

m_2	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,1	0,784	0,780	0,2682
0,2	0,751	0,740	0,2676
0,5	0,729	0,727	0,2683
0,99	0,765	0,760	0,2682
2,0	0,891	0,902	0,2691
2,99	1,085	1,104	0,2694

C. Lithiumchlorid, 2. $m_1 = 0{,}01$

m_2	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E_0'
0,0077	0,872	0,880	0,2689
0,0103	0,865	0,873	0,2690
0,0194	0,840	0,855	0,2694
0,0422	0,822	0,825	0,2687
0,0727	0,794	0,800	0,2689
0,1209	0,774	0,776	0,2686
0,1989	0,758	0,756	0,2683
0,4024	0,749	0.745	0,2682
0,699	0,766	0,766	0.2685
1,004	0,805	0,807	0,2686
2,189	1,054	1,066	0,2691
2,99	1,302	1,308	0,2687

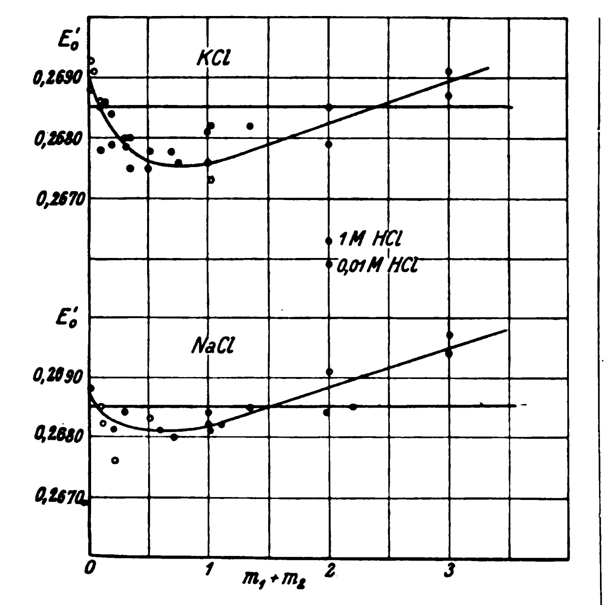


Fig. 7. Vergleich der beobachteten Werte von E_0' mit dem theoretischen Wert 0,2685.

lösungen berechnen. Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten eines eineinwertigen Elektrolytes wurde von Hückel folgende Gleichung abgeleitet:

$$\log f^0 = -0{,}354\sqrt{2c}\,\frac{1}{1+x^0}, \qquad (10)$$

$$\left.\begin{aligned}\log f^* = {} & \frac{0{,}0194\cdot 10^{-8}}{a}\,2\bar{\delta}\,2c\,\frac{1}{1+x^0} \\ & - 0{,}00225\,\bar{\delta}\,(2c)^{3/2}\,\frac{1}{(1+x^0)^2} + \\ & \frac{0{,}000246\cdot 10^{-8}}{a}\,3(\bar{\delta}\,2c)^2\left[\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{1+x^0} + \right. \\ & \left.\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{(1+x^0)^2}\right],\end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

wo $\bar{\delta}$ die mittlere molare Änderung der DK. ist. Der Annäherungsabstand a, der für beide Ionen gleichgesetzt wurde, ist mit x^0 durch folgende Gleichung verbunden:

$$x^0 = a\cdot 0{,}232\cdot 10\cdot{}^{8}\sqrt{2c} = A\sqrt{2c}. \qquad (12)$$

Der Aktivitätskoeffizient wird dann aus der Summe berechnet:

$$\log f = \log f^0 + \log f^*. \qquad (13)$$

Es wurde weiter von Hückel gezeigt, daß

Tabelle III. Vergleich zwischen berechneten und beobachteten Aktivitätskoeffizienten von KCl $NaCl$ und $LiCl$ in reinen wässerigen Lösungen.

I. Teil. Vergleich mit unkorrigierten Konstanten.

	$a \times 10^{+8}$	A	$\delta_{Me} + \delta_{Cl}$	$\overline{\delta}$	B
HCl	3,38	0,784	23,5	11,75	0,0805
$LiCl$	3,38	0,784	21,45	10,72	0,0710
$NaCl$	3,38	0,784	12,46	6,23	0,0365
KCl	3,38	0,784	8,00	4,00	0,0218

m	HCl		$LiCl$		$NaCl$		KCl	
	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0,01	0,899	0,908	0,901	0,904	0,903	0,903	0,899	0,902
0,1	(0,790)	(0,790)	0,779	0,785	0,778	0,772	0,762	0,767
0,3	0,752	0,745	0,739	0,735	0,703	0,701	0,688	0,687
0,5	0,752	0,748	0,736	0,732	0,671	0,677	0,654	0,655
1,0	(0,806)	(0,806)	0,753	0,795	0,634	0,678	0,601	0,621
3,0	(1,31)	(1,31)	1,165	1,22	0,686	0,759	0,569	0,624

II. Teil. Vergleich mit korrigierten Konstanten.

	$a \times 10^{+8}$	A	$\delta_{Me} + \delta_{Cl}$	$\overline{\delta}$	B
$LiCl$	3,62	0,84	23,0	11,5	0,0698
$NaCl$	3,62	0,84	11,0	5,5	0,028
KCl	3,38	0,784	6,4	3,2	0,017

m	$LiCl$		$NaCl$		KCl	
	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0,01	0,905	0,905	0,903	0,903	0,902	0,902
0,1	0,782	0,789	0,778	0,774	0,765	0,766
0,3	0,742	0,743	0,703	0,700	0,690	0,683
0,5	0,739	0,740	0,671	0,673	0,656	0,648
1,0	0,756	0,783	0,634	0,647	0,607	0,607
3,0	1,170	1,174	0,689	0,679	0,571	0,582

$\log f^*$ sehr nahe linear mit der Konzentration anwächst:

$$\log f^* = B\, 2c \qquad (14)$$

Diese Gleichungen geben mit den für HCl berechneten Werten von A und B $a = 3{,}38 \cdot 10^{-8}$ und $(\delta_H + \delta_{Cl}) = 23{,}5$.

Wir gehen dann zu den Salz-Säurelösungen über unter Beibehaltung der vorher gemachten Annahme, daß H, Cl, K, Na und Li Ionen alle denselben Annäherungsabstand haben. Diese Annahme ist nicht in Übereinstimmung mit der Theorie, aber sie ist bis auf weiteres hinreichend genau und soll später korrigiert werden. Bei konstanter Gesamtkonzentration erhält Hückel die Gleichung:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta_\Gamma = -\dfrac{0{,}0194 \cdot 10^{-8} \cdot \Gamma}{a\,(1 + A\sqrt{\Gamma})}(\delta_H - \delta_{Me})\dfrac{\overline{c}}{\Gamma} + \dfrac{0{,}00225\,\Gamma^{3/2}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2}(\delta_H - \delta_M)\cdot\dfrac{\overline{c}}{\Gamma} - \\ \dfrac{0{,}000246 \cdot 10^{-8}}{a}\left[\dfrac{3}{4}\cdot\dfrac{1}{1 + A\sqrt{\Gamma}} + \dfrac{1}{4}\cdot\dfrac{1}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2}\right]\cdot\Gamma^2\cdot \\ \left[(\delta_H - \delta_{Me})(\delta_H + \delta_{Cl})\, 2\dfrac{\overline{c}}{\Gamma} - (\delta_H - \delta_{Me})^2\left(\dfrac{\overline{c}}{\Gamma}\right)^2\right], \end{array}\right\} \qquad (15)$$

wo

$$\Delta_\Gamma = \log f_{HCl(MeCl)} - \log f_{HCl} \qquad (16)$$

und

$$\Gamma = \sum c_i z_i^2 = 2\, c_T, \qquad (17)$$

wo c_T die Gesamtkonzentration ist. Die Salzkonzentration ist mit $\overline{c}$ bezeichnet. Bei der Berechnung von B' in Gleichung (9) wurden bei der Gesamtkonzentration 1 M für ($\log f_{HCl(o),MeCl}$



— log f_{HCl}) folgende Werte erhalten:

$$KCl-HCl\text{-Lös.} -0{,}0676,$$
$$NaCl-HCl\text{-Lös.} -0{,}0326,$$
$$LiCl-HCl\text{-Lös.} -0{,}0098.$$

Für die reine Salzlösung ist $\bar{c}/\Gamma$ gleich $1/2$ und die Einsetzung dieser Werte in Gleichung (15) gibt mit $A = 0{,}784$ und $(\delta_H + \delta_{Cl}) = 23{,}5$ folgende drei Gleichungen für $(\delta_H - \delta_{Me})$:

$$0{,}0002998(\delta_H - \delta_K)^2 - 0{,}004823(\delta_H - \delta_K) + 0{,}0676 = 0 \quad (18a)$$

$$0{,}0002998(\delta_H - \delta_{Na})^2 - 0{,}004823(\delta_H - \delta_{Na}) + 0{,}0326 = 0 \quad (18b)$$

$$0{,}0002998(\delta_H - \delta_{Li})^2 - 0{,}004823(\delta_H - \delta_{Li}) + 0{,}0098 = 0 \quad (18c)$$

Die Lösung dieser Gleichungen gibt für $(\delta_H - \delta_K)$ 15,51, $(\delta_H - \delta_{Na})$ 12,46, $(\delta_H - \delta_{Li})$ 2,05. Die Subtraktion dieser Größen von $(\delta_H + \delta_{Cl})$ und Halbierung gibt endlich die $\bar{\delta}$-Werte der reinen Salzlösungen. Die B-Werte der Salze mögen dann gemäß Gleichung (11) berechnet werden. Eine Zusammenfassung der Resultate gibt Tabelle III. In dem ersten Teil der Tabelle finden wir einen Vergleich der nach Gleichung (7) mit den erhaltenen Konstanten berechneten Werte von γ mit den entsprechenden Werten, die Scatchard[1]) als Resultat sorgfältiger Auswahl ausgeführter Messungen angibt. Um eine bessere Übereinstimmung mit den beobachteten Werten zu erhalten, wurden dann die Konstanten in passendem Sinne ein wenig geändert. In dem zweiten Teil der Tabelle finden wir den Vergleich nach Ausführung dieser Korrektionen. Die beobachteten Werte sind auf die für 0,01 molare Lösungen berechneten Werte umgerechnet. Die Konstanten für $LiCl$-Lösungen sind dieselben, die von Hückel erhalten wurden.

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werte in dem ersten Teil der Tabelle muß als sehr bemerkenswert betrachtet werden. Bei Konzentrationen höher als 0,5 M sind die berechneten Werte etwas zu hoch, aber wie der zweite Teil der Tabelle zeigt, war es möglich durch eine sehr geringe Änderung der Konstanten diese Differenzen zum Verschwinden zu bringen. Es soll aber betont werden, daß die für $LiCl$ und HCl verwendeten δ-Werte etwas zu hoch sein müssen, da sie schon bei mäßigen Konzentrationen negative Werte für die DK. der Lösung geben.

III. Die Aktivitätskoeffizienten der Erdalkalichloride.

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten: $Ag/AgCl/MeCl_2(m_2)/Me_xHg/MeCl_2(m_1)/AgCl/Ag$ mit Lösungen von $BaCl_2$, $SrCl_2$ oder $CaCl_2$ sind von Lucasse[2]) gemessen worden. Die Aktivitätskoeffizienten dieser Chloride können nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$E = \frac{RT}{NF} \ln \frac{a^2_{Cl(m_2)}\, a_{Me(m_2)}}{a^2_{Cl(m_1)}\, a_{Me(m_1)}} = E_0 - 0{,}08873 \log \gamma \cdot m \sqrt[3]{4}. \quad (19)$$

Die allgemeine Gleichung von Hückel (85, 85a und 85b in seiner Arbeit) gibt für zweieinwertige Elektrolyte bei der Annahme gleicher Annäherungsabstände für alle anwesenden Ionen

$$\log \gamma = -\frac{0{,}708\sqrt{6c}}{1 + B\sqrt{6c}} + B\,6c - \log(1 + 0{,}054\ \mathrm{m}). \quad (20)$$

Die Berechnung der Konstanten dieser Gleichung wurde wie schon bei HCl angegeben, mit Hilfe der von Hückel auf Seite 123 seiner Arbeit angegebenen Methode ausgeführt. Eine Zusammenfassung der Resultate gibt folgende Übersicht:

m	E	$BaCl_2$	E	$SrCl_2$	E	$CaCl_2$
0,01	0	$A = 0{,}888$	0	$A = 1{,}018$	0	$A = 1{,}008$
0,1	0,0737	$a = 3{,}83 \cdot 10^{-8}$	0,0752	$a = 4{,}39 \cdot 10^{-8}$	0,0769	$a = 4{,}35 \cdot 10^{-8}$
1	0,1542	$B = 0{,}0285$	0,1597	$B = 0{,}0300$	0,1774	$B = 0{,}060$

Die Werte der elektromotorischen Kräfte bei den Konzentrationen 0,1 und 1 M wurden an genau gezogenen Kurven für die Änderung von E mit log m abgelesen. Dies ist der einzige Fall in der ganzen Untersuchung, in welchem die für eine Berechnung verwendeten experimentellen Resultate vorher graphisch interpoliert sind. Als B Wert für $CaCl_2$ wurde bei der Berechnung 0,066 erhalten, da dieser aber bei niederen Konzentrationen zu hohe Aktivitätskoeffizienten ergab, wurde ein etwas kleinerer Wert gewählt. Die Messungen für $CaCl_2$ bei höheren Konzentrationen sind auch ein wenig unsicher. Einen Vergleich der beobachteten und berechneten Werte von γ gibt Tabelle III. Die von Lucasse gegebenen Werte sind auf den theoretischen Wert für 0,01 M Lösungen umgerechnet.

1) Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 648, 1925.
2) Lucasse, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 743, 1925.

Tabelle IV. Beobachtete und berechnete Aktivitätskoeffizienten der Erdalkalichloride.

m	c	$BaCl_2$		$SrCl_2$		$CaCl_2$	
		$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0,01	0,00996	0,723	0,723	0,729	0,729	0,732	0,732
0,02	0,01993	0,647	0,654	0,662	0,664	0,669	0,669
0,05	0,0496	0,554	0,559	0,571	0,575	0,582	0,585
0,07	0,0697	0,525	0,524	0,540	0,543	0,553	0,557
0,1	0,0993	0,495	0,499	0,512	0,512	0,528	0,532
0,2	0,1983	0,439	0,433	0,465	0,463	0,492	0,499
0,5	0,492	0,395	0,390	0,427	0,431	0,510	0,525
0,7	0,684	0,392	0,388	0,427	0,436	0,572	0,575
1	0,968	0,398	0,397	0,449	0,454	(0,725)	(0,673)

Die Literkonzentrationen der Erdalkalichloridlösungen sind bei mäßigen, korrespondierenden Gewichtskonzentrationen einander nahe gleich. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten (letztere aus den Messungen interpoliert), ist sehr schön. Wie ein Vergleich mit den Messungen von Lucasse bei Konzentrationen höher als 1 M zeigt, sind die berechneten Werte für $SrCl_2$ und besonders $CaCl_2$ etwas zu niedrig. Die Aktivitätskoeffizienten von $BaCl_2$ in 0,01 M-Lösung wurde von Lewis und Linhart[1]) aus Gefrierpunktsmessungen zu 0,716 berechnet, während wir 0,723 erhalten haben.

Die Aktivitätskoeffizienten von HCl in $BaCl_2$-, $SrCl_2$- und $CaCl_2$-Lösungen sind von Harned und Brumbaugh[2]) gemessen. Für die Prüfung der Theorie an diesen Messungen müssen wir erst die $\bar{\delta}$-Werte der Erdalkalichloride berechnen. Mit der Annahme gleicher Annäherungsabstände für alle anwesenden Ionen gibt die allgemeine Gleichung von Hückel für $B6c$ in (20) folgende Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} B6c = \frac{0{,}0194\cdot 10^{-8}}{(1+A\sqrt{6c})a}\,4\cdot 3c\cdot\bar{\delta} - \frac{0{,}00225\sqrt{6c}\cdot 3c\bar{\delta}}{(1+A\sqrt{6c})^2} + \\ \frac{0{,}000246\cdot 10^{-8}}{a}\left[\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{1+A\sqrt{6c}} + \frac{1}{4}\cdot\frac{1}{(1+A\sqrt{6c})^2}\right]6(\bar{\delta}\,3c)^2. \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

Da wir die δ Werte für K und Cl als nahe gleich setzen können, gibt die Lösung dieser Gleichung mit $\delta_{Cl} = 3{,}2$ (Tabelle III) und den erhaltenen B-Werten für:

$BaCl_2$-Lös. $\bar{\delta} = 7{,}14$, $\delta_{Ba} = 15{,}0$ $SrCl_2$-Lös. $\bar{\delta} = 8{,}93$, $\delta_{Sr} = 20{,}4$

$CaCl_2$-Lös. $\bar{\delta} = 14{,}61$, $\delta_{Ca} = 37{,}4$

Wie schon für $LiCl$ und HCl bemerkt wurde, sind die berechneten Änderungen der DK. des Lösungsmittels auch für die Erdalkalichloride viel zu hoch, um den wahren Verhältnissen entsprechen zu können. Die DK. einer 2 M $CaCl_2$-Lösung wäre nach dieser Berechnung negativ.

Für die theoretische Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von HCl in Erdalkalichloridlösungen haben wir noch die Gleichung dafür zu finden.

Unter Beibehaltung der Annahme gleicher Annäherungsabstände gibt die allgemeine Gleichung von Hückel für den Aktivitätskoeffizienten folgende Gleichungen:

$$\log\gamma = \log f^0 + \log f^* - \frac{1}{2}\log(1+0{,}036\,m_H) - \frac{1}{2}\log(1+0{,}036\,m_{Cl}) \qquad (22)$$

$$\log f^0 = -\frac{0{,}354\sqrt{\Gamma}}{1+A\sqrt{\Gamma}} \qquad (23)$$

1) Lewis u. Linhart, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1952, 1919; vgl. auch Lewis u. Randall, Thermodynamics, S. 344, Mc Graw Hill Book Co., New York, 1923.

2) Harned u. Brumbaugh, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2729, 1922.

$$\left.\begin{aligned}\log f^* = {} & \frac{0{,}0194 \cdot 10^{-8}\Gamma}{a(1+A\sqrt{\Gamma})}\left[\delta_H\left(1-\frac{3c_2}{\Gamma}\right)+\delta_{Me}\frac{c_2}{\Gamma}+\delta_{Cl}\left(1-\frac{c_2}{\Gamma}\right)\right]- \\ & -\frac{0{,}00225\cdot\Gamma^{3/2}}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\left[\delta_H\frac{c_1}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{c_2}{\Gamma}+\delta_{Cl}\left(\frac{1}{2}-\frac{c_2}{\Gamma}\right)\right]+ \\ & +\frac{0{,}000246\cdot 10^{-8}}{a}\left[\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{1+A\sqrt{\Gamma}}+\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\right]\Gamma^2\cdot \\ & \cdot\left[\delta_H\frac{c_1}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{c_2}{\Gamma}+\delta_{Cl}\left(\frac{1}{2}-\frac{c_2}{\Gamma}\right)\right]\cdot \\ & \cdot\left[\delta_H\left(\frac{3}{2}-\frac{3c_2}{\Gamma}\right)+\delta_{Me}\frac{c_2}{\Gamma}+\delta_{Cl}\left(\frac{3}{2}-\frac{c_2}{\Gamma}\right)\right],\end{aligned}\right\} \quad (24)$$

wo $\Gamma = \Sigma c_i z_i^2 = 2(c_1 + 3c_2)$ ist. Die Konzentration der Säure ist mit c_1 und die des Salzes mit c_2 bezeichnet. Die für die Berechnung gebrauchten A-Werte wurden zwischen dem Wert für das Salz und dem von Scatchard[1]) für die Säure berechneten Wert gewählt. Es wurde also für $HCl—BaCl_2$-Lösungen der Wert 0,905 und für $HCl—SrCl_2$- oder $HCl—CaCl_2$-Lösungen der Wert 0,96 benutzt. Der δ-Wert des Wasserstoffions wurde gleich 20,3 gesetzt, während alle übrigen δ-Werte gleich den oben angegebenen waren. Eine Zusammenfassung der Berechnungen bei der konstanten Säurekonzentration 0,1 M gibt Tabelle V. Die beobachteten Werte sind alle auf den theoretischen Wert für die reine 0,1 M Säurelösung umgerechnet.

Tabelle V. Berechnete und beobachtete Aktivitätskoeffizienten von HCl in Erdalkalichloridlösungen.

c	$BaCl_2$		$SrCl_2$		$CaCl_2$	
	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0	0,798	0,798	0,801	0,801	0,801	0,801
0,2	0,714	0,714	0,722	0,721	0,727	0,736
0,5	0,735	0,730	9,750	0,740	0,756	0,791
1	0,870	0,819	0,903	0,845	0,940	0,996

In Anbetracht der komplizierten Natur der Berechnung ist die schöne Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten sehr bemerkenswert. Bei höheren Salzkonzentrationen gibt eine geringe Änderung der δ-Werte beträchtliche Variationen für die Aktivitätskoeffizienten, und darum können also kleine Versuchsfehler in der Messung der Amalgamketten große Abweichungen verursachen.

Zweiter Teil. Elektrolyte mit zusammengesetzten Ionen.

In den Überlegungen der Theorie von Debye und Hückel wurden die Ionen als symmetrisch gebaute, elektrisch geladene Gebilde angesehen. Sie sollten darum keine Dipole haben und nur wegen der Deformierbarkeit ihrer Elektronenbahnen schwach polarisierbar sein. Bei den starken Elektrolyten mit zusammengesetzten Ionen können diese elektrisch unsymmetrisch sein und darum große eigene Dipolmomente haben. Dies sollte die Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels entgegenwirken und die von Hückel abgeleiteten allgemeinen Gleichungen könnten dann nicht ohne weiteres verwendet werden. Da aber unsere Kenntnisse über kompliziertere starke Elektrolyte noch sehr gering sind, haben wir diese Gleichungen für eine Reihe von Elektrolyten mit zusammengesetzten Ionen angewendet, um eine tatsächliche Prüfung dieser Gleichungen auch in diesen Fällen zu erhalten.

IV. Die Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde.

A. In reinen wässerigen Lösungen.

Messungen der Ketten:

$$H_2/MeOH\ (m_1)/Me_xHg/MeOH\ (m_2)/H_2$$

für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von KOH, $NaOH$ und $LiOH$ in reinen wässerigen Lösungen sind von Knobel[2]), Harned[3]) und Harned und Swindells[4]) ausgeführt. Die

1) Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 648, 1925.
2) Knobel, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 70, 1923.
3) Harned, ibid. **47**, 676, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **117**, 1, 1925.
4) Harned u. Swindells, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 126, 1926.

Tabelle VI. Berechnete und beobachtete Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde.

Kette: $H_2/MeOH(m_2)/Me_xHg/MeOH(0{,}01)/H_2$.

m_2	$E-E_{H_2O}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
A. Kaliumhydroxyd.			
0,01	0	0,904	0,904
0,03	0,0529	0,844	0,852
0,1	0,1104	0,776	0,783
0,3	0,1640	0,733	0,728
1,0	0,2270	0,747	0,744
3,0	0,3005	(1,044)	(1,077)
B. Natriumhydroxyd.			
0,0053	−0,0315	0,932	0,925
0,01	0	0,901	0,901
0,0202	0,0338	0,862	0,869
0,0526	0,0795	0,805	0,813
0,1081	0,1133	0,757	0,764
0,1934	0,1413	0,732	0,730
0,3975	0,1761	0,699	0,686
0,807	0,2099	0,664	0,666
1,020	0,2220	0,666	0,670
1,517	0,2446	0,694	0,695
2,024	0,2618	0,728	0,734
3,10	0,2899	(0,82)	(0,85)
C. Lithiumhydroxyd.			
0,01	0	0,899	0,899
0,0235	0,0400	0,839	0,854
0,0505	0,0764	0,788	0,795
0,1008	0,1090	0,744	0,746
0,1038	0,1097	0,733	0,744
0,242	0,1484	0,667	0,666
0,346	0,1644	0,637	0,633
0,432	0,1740	0,616	0,613
0,553	0,1844	0,589	0,591
0,611	0,1892	0,585	0,582
1,063	0,2147	0,552	0,538
1,812	0,2378	0,508	0,507
2,386	0,2502	0,491	0,498
2,577	0,2532	0,482	0,496
3,926	0,2736	(0,471)	(0,499)

	A	B	$a \times 10^8$
KOH	0,777	0,0632	3,35
$NaOH$ . .	0,66	0,050	2,87
$LiOH$ . . .	0,50	0,0215	2,15

elektromotorischen Kräfte dieser Ketten sind durch folgende Gleichung gegeben:

$$E = \frac{RT}{NF} \ln \frac{a_{OH(m_2)}\, a_{Me(m_2)}\, a_{H_2O(m_1)}}{a_{OH(m_1)}\, a_{Me(m_1)}\, a_{H_2O(m_2)}}. \quad (25)$$

Subtraktion der Größe:

$$E_{H_2O} = \frac{RT}{NF} \ln \frac{a_{H_2O(m_2)}}{a_{H_2O(m_1)}} \quad (26)$$

gibt:

$$E - E_{H_2O} = \frac{RT}{NF} \ln \frac{a_{OH(m_2)}\, a_{Me(m_2)}}{a_{OH(m_1)}\, a_{Me(m_1)}} = 0{,}1183 \log \frac{\gamma_2 m_2}{\gamma_1 m_1}. \quad (27)$$

Die Berechnung der Größe E_{H_2O} wird am einfachsten durch graphische Integration der Gleichung von Duhem:

$$\int d \log a_1 = -\frac{N_2}{N_1} \int d \log a_2 \quad (28)$$

mit Näherungswerten für die Aktivität a_2 des gelösten Elektrolytes ausgeführt. Dies gibt gewöhnlich hinreichend genaue Werte für die Aktivität a_1 des Lösungsmittels. N_2/N_1 ist der Molenbruch der Lösung. Eine genauere Berechnungsmethode gibt Harned[1]). In der Zusammenfassung der Messungen in Tabelle VI sind alle elektromotorischen Kräfte für E_{H_2O} korrigiert. Die beobachteten Werte sind auf den für 0,01 M Lösungen berechneten Wert umgerechnet.

Das Ergebnis dieser Messungen besitzt ein sehr großes Interesse, weil die Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde bei wachsender Konzentration sich in entgegengesetzter Richtung wie die der Alkalichloride ändern. Der Aktivitätskoeffizient von $LiCl$ ist höher als der von $NaCl$, während derjenige von $LiOH$ niedriger als der von $NaOH$ ist. Diese Tatsache ist nicht in Übereinstimmung mit der Annahme von Hückel, daß die δ-Werte der Ionen Konstanten und unabhängig von der Anwesenheit anderer Ionen sind. Um eine Erklärung dieser Umkehrung der Verhältnisse zu finden wurde erst Gleichung (7) für die Berechnung der Resultate verwendet. Die Liter- und Gewichtskonzentrationen in 1000 g Lösungsmittel sind bei den Alkalihydroxyden einander nahe gleich, und darum wurden bei der Berechnung die letzteren verwendet. Die erhaltenen B-Werte wurden etwas geändert um die Messungen besser wiederzugeben.

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Wertereihen ist ebensogut wie bei den Alkalichloriden. Geringe Abweichungen bei hohen Konzentrationen können durch kleine Versuchsfehler verursacht sein. Die Werte der erhaltenen Konstanten sind aber von denen der Alkalichloride ganz verschieden. Die Berechnung der δ-Werte für das Hydroxylion aus Gleichung (11) ergibt für KOH-Lös. $\delta_{OH} = 16{,}1$, $NaOH$-Lös. $\delta_{OH} = 5{,}1$, $LiOH$-Lös. $\delta_{OH} = 15{,}4$, wenn angenommen wird, daß die δ_{Me}-Werte dieselben wie die für $MeCl$-Lösungen gegebenen waren.

Die einfachste Erklärung der großen Variationen von δ_{OH} für die verschiedenen Hydroyde ist augenscheinlich. Die Annahme der Theorie, daß die δ-Werte Konstanten seien, ist für kom-

1) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 252, 1922.

Tabelle VII. Hypothetische und beobachtete Aktivitätskoeffizienten von $NaOH$ und $LiOH$.

	A. Natriumhydroxyd.				B. Lithiumhydroxyd.			
m	$\gamma'_{hyp.}$	$\gamma_{beob.}$	$\log \gamma'/\gamma$	B^0	$\gamma'_{hyp.}$	$\gamma_{beob.}$	$\log \gamma'/\gamma$	B^0
0,1	0,790	0,766	—	—	0,814	0,742	—	—
0,3	0,748	0,704	0,0263	0,0858	0,817	0,646	0,0920	0,307
0,5	0,750	0,678	0,0438	0,0876	0,865	0,600	0,1589	0,317
1,0	0,815	0,668	0,0864	0,0864	1,094	0,552	0,2971	0,297
1,5	0,937	0,688	0,1341	0,0891	1,406	0,526	0,4270	0,285
2,0	1,085	0,724	0,1757	0,0878	1,915	0,504	0,5797	0,289
3,0	1,414	0,810	0,2420	0,0807	3,398	0,480	0,8500	0,283

plexe Ionen nicht gültig. Der δ-Wert zusammengesetzter Ionen ist vielmehr von der Natur aller anwesenden Ionen abhängig.

Wie sind diese Variationen möglich? Komplexe Ionen sind im allgemeinen in einer oder mehreren Richtungen unsymmetrisch gebaut. Es ist wohl am wahrscheinlichsten, daß auch für ein solches Ion die Elektronenbahnen sich so einstellen, daß elektrische Symmetrie so nahe wie möglich herrscht. Das Ion sollte dann kein elektrisches Moment oder Dipolmoment haben. In ein intensives elektrisches Feld hineingebracht, ändern sich aber die Verhältnisse sofort, weil das Feld eine dem Starkeffekt ähnliche Wirkung auf das Ion hat. Die Elektronenbahnen, die für zwei oder mehrere Atome gemeinsam sind, werden deformiert und die Abstände zwischen den Atomen des Ions werden geändert. Dies gibt dem Ion ein Dipolmoment, das unter Umständen vielleicht bis auf sehr große Beträge wachsen kann[1]).

In einer Lösung haben wir bei kleinen Annäherungsabständen zwischen den Ionen große Deformierungen von komplexen Ionen zu erwarten, aber die Deformierbarkeit muß mit wachsendem Abstand sehr schnell abnehmen. Eine quantitative Behandlung dieser Verhältnisse ist zurzeit ziemlich aussichtslos, da wir noch sehr wenig von der Feinstruktur komplexer Ionen kennen.

Das Dipolmoment des komplexen Ions bewirkt eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante der Lösung. Wegen der großen Ähnlichkeit zwischen der Erniedrigung der DK. der Lösung durch die Polarisation des Lösungsmittels und der Erhöhung durch die des komplexen Ions, können wir, dem Vorgang von Hückel folgend, annäherungsweise setzen:

$$D = D_0 + \delta_i^0 m - \delta_i m, \qquad (29)$$

wo δ_i^0 die Erhöhung der DK. durch das komplexe Ion i bezeichnet. δ_i^0 ist von der Natur aller anwesenden Ionen abhängig, aber als Folge der Polarisation ein und desselben Ions muß es eine Konstante sein. Die Erhöhung der DK. sollte also jetzt in der Lösung eines einzigen, reinen Elektrolytes proportional der Konzentration anwachsen. Auf Grund unserer Annahme sollte es dann möglich sein, die von Hückel abgeleiteten Gleichungen für den Aktivitätskoeffizienten eines Ions ohne weiteres auch für starke Elektrolyte mit komplexen Ionen zu verwenden. Wir haben aber erst zu zeigen, daß die Differenz zwischen dem Logarithmus des hypothetischen Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyten mit einem komplexen Ion ohne Dipolmoment gedacht und dem des wirklich gemessenen eine lineare Funktion ist:

$$\log f_h - \log f_a = B^0 m, \qquad (30)$$

wo f_h und f_a der hypothetische bzw. der gemessene Aktivitätskoeffizient desselben Elektrolyten ist.

Es wäre außerordentlich schwierig, diese Frage exakt zu behandeln und kompliziertere Berechnungen zu versuchen ist zwecklos. Wir müssen also eine einfache Näherungsmethode finden. Der für KOH berechnete δ_{OH}-Wert 16,1 ist ziemlich groß. Wir wollen darum annehmen, daß dies der δ-Wert eines Hydroxylions ohne eigenes Dipolmoment ist. Als A-Wert für die Berechnung wählen wir den A-Wert für KOH. Dies gibt nach Gleichung (11) mit den δ-Werten in Tabelle III für Na und Li, 7,8 und 19,8 bzw. die hypothetischen B-Werte B_{NaOH} 0,083 und B_{LiOH} 0.1474. Die Logarithmen der hypothetischen Aktivitätskoeffizienten wurden dann nach Gleichung (7) mit den angenommenen A- und B-Werten berechnet. Nach Subtraktion der Logarithmen der gemessenen Aktivitätskoeffizienten und Division mit der Konzentration wurden die Zahlen in der fünften und neunten Spalte von Tabelle VII erhalten.

Unsere Erwartung ist, wie wir aus der Tabelle ersehen, in einer sehr schönen Weise erfüllt. Es ist uns gelungen zu zeigen, daß das eigentümliche Verhalten der Alkalihydroxyde mit großer Wahrscheinlichkeit durch Variationen in dem elektrischen Moment des Hydroxylions verursacht wird. Eine einfache Überlegung zeigt, daß auch, wenn die Berechnung der hypo-

1) Vgl. auch Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, Mai-Heft, 1926.

Tabelle VIII. Beobachtete und berechnete Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde in Alkalichloridlösungen.

A. KOH 0,1, $KCl\ m_2$, $B' = 0{,}014$

m_2	E	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0,2022	0,0227	0,694	0,703
0,5060	0,0376	0,654	0,659
1,009	0,0513	0,632	0,632
2,005	0,0679	0,6[illegible]4	0,628
3,025	0,0799	0,657	0,648

A. KOH 0,01, $KCl\ m_2$, $B' = 0{,}014$

m_2	E	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0,0206	0,0240	0,825	0,841
0,0507	0,0394	0,789	0,805
0,1008	0,0518	0,744	0,763
0,2055	0,0666	0,711	0,714
0,509	0,0846	0,651	0,653
1,085	0,1013	0,620	0,620
2,033	0,1168	0,615	0,616
3,035	0,1291	0,640	0,633

C. $LiOH$ 0,1, $LiCl\ m_2$, $B' = 0{,}031$

m_2	E	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0,0175	0,0033	0,727	0,737
0,0916	0,0132	0,691	0,690
0,1941	0,0221	0,663	0,661
0,2109	0,0234	0,662	0,656
0,222	0 0239	0,656	0,654

B. $NaOH$ 0,1, $NaCl\ m_2$, $B' = 0{,}020$

m_2	E	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0,204	0,0234	0,686	0,685
0,502	0,0379	0,646	0,638
1,024	0,0520	0,623	6,623
2,041	0,0672	0,607	0,605
3,099	0,0784	0,618	0,629

B. $NaOH$ 0,01, $NaCl\ m_2$, $B' = 0{,}020$

m_2	E	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0,0205	0,0241	0,829	0,845
0,0503	0,0384	0,775	0,800
0,1011	0,0521	0,745	0,754
0,2028	0,0658	0,703	0,698
0,5045	0,0841	0,645	0,640
1,017	0,0991	0,612	0,604
2,021	0,1150	0,593	0,596
3,071	0,1255	0,591	0,616
0,456	0,0355	0,625	0,614
0,469	0,0359	0,622	0,613
0,746	0,0440	0,598	0,591
0,978	0,0490	0,585	0,582
1,208	0,0536	0,579	0,579

thetischen Aktivitätskoeffizienten mit einem etwas zu niedrigen δ_{OH}-Wert ausgeführt wäre, dies das theoretische Resultat nicht ändern könnte.

Wie die Annahme der linearen Erniedrigung der DK. der Lösung durch einfache symmetrische Ionen bei der Verwendung der von Hückel gegebenen allgemeinen Gleichungen in einigen Fällen DK.-Werte gibt, die viel zu klein oder sogar negativ sind, sollte auch die berechnete Erhöhung der DK. durch komplexe Ionen in gewissen Fällen bald Werte geben, die viel zu hoch sein müssen. Solch einem Fall werden wir später bei den Alkalisulfatlösungen begegnen. Die Gleichungen von Hückel haben sich aber in allen bisher behandelten Fällen als sehr allgemeingültig erwiesen und wir sollten darum erst diese Anomalien durch Zusatzhypothesen zu erklären versuchen. Es läßt sich vielleicht denken, daß die Anomalien der Erniedrigung sich erklären lassen als eine Erhöhung des thermodynamischen Potentials der Ionen durch Hydratationsvorgänge nach der Theorie von Bjerrum[1]), die in geänderter Form hier verwendet werden könnte. Das entgegengesetzte Verhalten, eine Erhöhung der DK., die uns etwas zu groß erscheint, bietet aber für die Erklärung viel größere Schwierigkeiten. Es wäre möglich, daß wir doch hier die Auffassung der klassischen Theorie von der Gegenwart undissoziierter Moleküle nicht ganz entbehren können.

1) Bjerrum, Meddel. Vet.-Akad. Nobelinst. **5**, Nr. 16, 1919; Zeitschr. f. anorg. Chem. **109**, 275, 1920.

B. Die Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde in Alkalichloridlösungen.

Messungen der Ketten:

$$H_2/MeOH(m_1), MeCl(m_2)/Me_xHg/MeOH(m_1)/H_2$$

sind von Harned[1]) und Harned und Swindells[2]) ausgeführt. Sie sind nach Gleichung (25) zu berechnen und wie dort angegeben für die Änderung der Aktivität des Lösungsmittels korrigiert. Eine Zusammenfassung gibt Tabelle VIII.

Das Resultat der Messungen mit $LiOH$-0,01 M—$LiCl$-Lösungen ist nicht eingetragen. Es scheint als ob es nicht ganz gelungen wäre, die Schwierigkeiten der Messung, welche infolge Amalgamzersetzung während der Strömung auftreten, zu beseitigen. Das Resultat muß darum etwas fehlerhaft sein. Für die Messungen mit 0,1 M $LiOH$ in $LiCl$-Lösungen ist es schwierig ein Urteil über die Genauigkeit abzugeben. Die wahrscheinlichen Versuchsfehler sind aber sicher viel größer als gewöhnlich. Die berechneten Aktivitätskoeffizienten in der Tabelle sind gemäß folgender Gleichung erhalten:

$$\log \gamma = -\frac{0{,}354\sqrt{2m_T}}{1 + A\sqrt{2m_T}} + B\,2m_T + B'\,2m_S, \qquad (31)$$

wo m_T die Gesamtmolarität und m_S die Salzkonzentration bedeutet. Die Konstante B' ist

1) Harned. Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 684 u. 689, 1925.

2) Harned u. Swindells, ibid. **48**, 126, 1926.

aus den Messungen abgeleitet. A und B sind die entsprechenden Konstanten der reinen Alkalihydroxyde (Tabelle VI).

Die allgemeine Gleichung von Hückel gibt für die Aktivitätskoeffizienten von $MeOH$ in $MeOH-MeCl$-Lösungen bei konstanter Hydroxydkonzentration folgende Gleichung (vgl. die Gleichungen 116—118b in seiner Arbeit):

$$\left.\begin{aligned}\log\gamma = &-\frac{0{,}354\sqrt{\Gamma}}{1+A\sqrt{\Gamma}}+\frac{0{,}0194\cdot 10^{-8}\cdot\Gamma}{a(1+A\sqrt{\Gamma})}\left[\delta_{OH}\left(\frac{1}{2}+\frac{m_1}{\Gamma}\right)+\delta_{Cl}\frac{m_2}{\Gamma}+\delta_{Me}\right]-\\ &-\frac{0{,}00225\cdot\Gamma^{3/2}}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\left[\delta_{OH}\frac{m_1}{\Gamma}+\delta_{Cl}\frac{m_2}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{1}{2}\right]+\\ &+\frac{0{,}000246\cdot 10^{-8}\cdot\Gamma^2}{a}\left[\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{1+A\sqrt{\Gamma}}+\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\right]\cdot\\ &\cdot\left[\delta_{OH}\frac{m_1}{\Gamma}+\delta_{Cl}\frac{m_2}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{1}{2}\right]\cdot\left[\delta_{OH}\left(1+\frac{m_1}{\Gamma}\right)+\delta_{Cl}\frac{m_2}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{3}{2}\right]-\\ &-\frac{1}{2}\log(1+0{,}036\,m_{OH})-\frac{1}{2}\log(1+0{,}036\,m_{Me})\end{aligned}\right\}\quad(32)$$

wo $\Gamma=\Sigma c_i z_i^2 = 2(m_1+m_2)$ ist. Bei der Ableitung dieser Gleichung wurde wie vorher angenommen, daß die Annäherungsabstände aller in der Lösung anwesenden Ionen gleich sind. Dies ist aber besonders in diesem Fall etwas bedenklich wegen der großen Differenzen zwischen den A-Werten der reinen Salze und denen der Hydroxyde. Um eine Vorstellung von der Größe des möglichen Fehlers zu erhalten, wurde für einige $NaOH-NaCl$-Lösungen die Berechnung sowohl mit dem A-Wert 0,66 des reinen Hydroxydes als auch mit dem entsprechenden Wert 0,84 für das Salz ausgeführt. Eine andere Fehlerquelle für die Berechnung ist die Unsicherheit über die Größe des δ_{OH}-Wertes. In den Hydroxyd-Salzlösungen müssen die Annäherungsabstände der Ionen viel größer als in den reinen Hydroxydlösungen sein. Teils wegen dieser Vergrößerung der Abstände und teils auch wegen der Anwesenheit anderer negativen Ionen muß die Deformierung des Hydroxylions geringer sein und wir sollten für $NaOH-NaCl$ und $LiOH-LiCl$-Lösungen viel höhere δ_{OH}-Werte verwenden, als wir berechnet haben. Die Zusammenfassung einiger Berechnungen gibt Tabelle IX.

Tabelle IX. Die theoretische Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde in Alkalichloridlösungen.

	KOH 0,1, KCl m_2			$NaOH$ 0,1, $NaCl$ m_2				
m_2	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	Konst.	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	Konst.	$\gamma_{ber.}$	Konst.
0,2	0,694	0,695		0,686	0,661		0,680	
0,5	0,654	0,654	$A=0{,}78$	0,646	0,621	$A=0{,}66$	0,637	$A=0{,}84$
1,0	6,632	0,614	$\delta_{OH}=16{,}1$	0,623	0,558	$\delta_{OH}=5{,}1$	0,582	$\delta_{OH}=5{,}1$
1,5	0,633	0,591	$\delta_{Cl}=3{,}2$	0,614	0,514	$\delta_{Cl}=3{,}2$	0,541	$\delta_{Cl}=3{,}2$
2,0	0,634	0,576	$\delta_K=3{,}2$	0,607	0,480	$\delta_{Na}=7{,}8$	0,512	$\delta_{Na}=7{,}8$

Die mit wachsender Salzkonzentration steigenden Abweichungen können, wie die Tabelle zeigt, nicht durch fehlerhafte A-Werte allein erklärt werden. Nur bei der Annahme eines nahe normalen δ_{OH}-Wertes auch für $NaOH-NaCl$- und $LiOH-LiCl$-Lösungen sollten die Abweichungen zum größten Teil verschwinden.

Eine graphische Darstellung der Messungen an Ketten mit Alkalihydroxydlösungen geben die Fig. 8, 9 und 10. Fig. 8 gibt die Kurven der Aktivitätskoeffizienten der Hydroxyde in reinen Lösungen. Es werde nur auf die allgemeine Ähnlichkeit aber umgekehrte Reihenfolge dieser Kurven im Vergleich mit denen für die Alkalichloride hingewiesen. Die Werte von $\log\gamma$ für KOH- in KCl-Lösungen als Funktion der Hydroxydkonzentration bei verschiedenen Gesamtkonzentrationen finden wir in Fig. 9. Es gibt nur drei Meßpunkte für jede Kurve, aber wegen ihrer Verteilung und der ähnlichen Neigung der Kurven müssen sie als nahe gerade Linien betrachtet werden. Dieselbe Reihe von Kurven können wir auch aus den Messungen an $NaOH-NaCl$-Lösungen erhalten. Fig. 10 zeigt einen Vergleich der Änderungen von $\log\gamma$ für $MeOH$- oder HCl in $MeOH-MeCl$- und

HCl—MeCl-Lösungen bzw. bei dem Übergang von reiner Hydroxyd- oder Säurelösung der Konzentration 1 M zu einer reinen Salzlösung derselben Konzentration (vgl. auch Fig. 6). Die Gesamtkonzentration 1 M wird konstant gehalten. Das Verhalten der Alkalihydroxyde ist, wie wir sehen, sehr ähnlich dem der Säure.

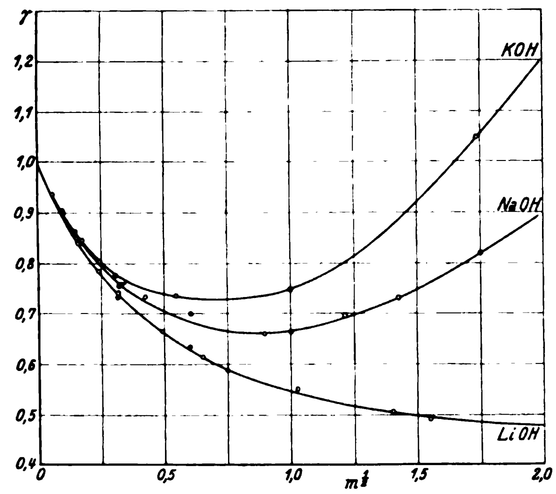


Fig. 8. Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde (Kurven $\gamma \uparrow_{\rightarrow} \sqrt{m}$).

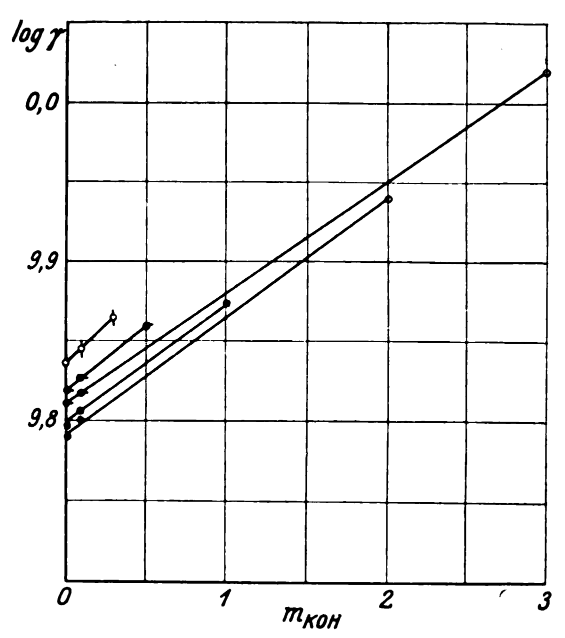


Fig. 9. Aktivitätskoeffizienten von *KOH* in *KCl*-Lösungen bei konstanter Gesamtkonzentration (Kurven $\log \gamma \uparrow_{\rightarrow} m_{KOH}$).

0,3 m Gesamtkonzentration,
0,5 „ „
1 „ „
2 „ „
3 „ „

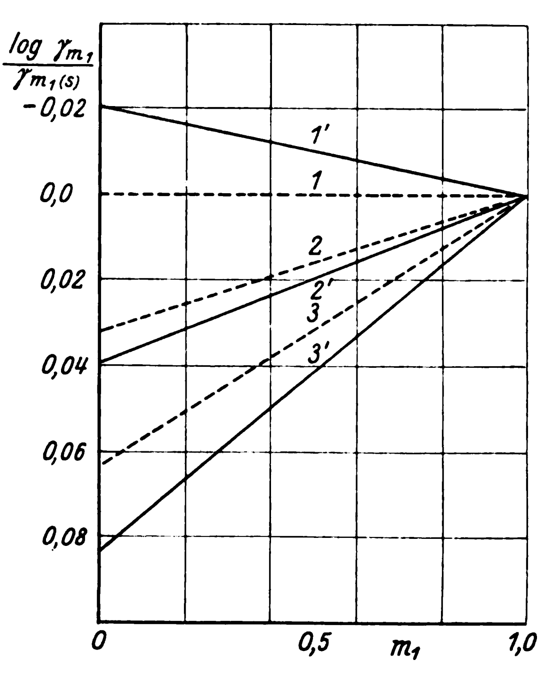


Fig. 10. Vergleich der Aktivitätskoeffizienten von *HCl* und *MeOH* in Alkalichloridlösungen bei der konstanten Gesamtkonzentration 1 m.

m_1 = die Konzentration der Säure oder des Hydroxyds.

γ_{m_1} = Aktivitätskoeffizient der Säure oder des Hydroxyds in reiner wässeriger Lösung bei der Konzentration 1 m.

$\gamma_{m_1}(S)$ = Aktivitätskoeffizient der Säure oder des Hydroxyds in einer Salzlösung mit der Gesamtkonzentration 1 m.

1' *LiOH* in *LiCl*-Lösungen, 1 *HCl* in *LiCl*-Lösungen,
2' *NaOH* in *NaCl*-Lösungen, 2 *HCl* in *NaCl*-Lösungen,
3' *KOH* in *KCl*-Lösungen, 3 *HCl* in *KCl*-Lösungen.

Messungen von Ketten mit Alkalisulfatlösungen.

Wir haben uns bisher nur mit verhältnismäßig sehr einfachen Ionen und Elektrolyten beschäftigt. Die Ionen der Alkali- und Erdalkalichloride besitzen eine allseitige Symmetrie und es wurde auch bei Lösungen dieser Chloride eine ausgezeichnete Anpassung der allgemeinen Gleichungen von Hückel an die Messungen gefunden. Das Hydroxylion der Alkalihydroxyde ist noch ziemlich einfach gebaut und doch sind die Verhältnisse hier viel komplizierterer zu deuten. Es wurde, um die Annahme der Theorie von vollständiger Dissoziation starker Elektrolyte beibehalten zu können, notwendig, eine Zusatzhypothese einzuführen. Die Änderungen des δ-Wertes des Hydroxylions in verschiedenen Elektrolytlösungen sind durch seine große Deformierbarkeit in einem elektrischen Felde zu erklären. Das Verhalten der Alkalisulfatlösungen ist aber noch schwieriger zu behandeln. Die Zukunft mag vielleicht eine andere

Tabelle X. Die Aktivitätkoeffizienten der Alkalisulfate.

Kette: $Hg/Hg_2SO_4/Me_2SO_4(m_2)/Me_xHg/Me_2SO_4\,(0{,}05)/H_2SO_4/Hg$.

n_2	c_2	E	$\log a_{m_2}/a_{0,05}$	a_{m_2}	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
		A. Kaliumsulfat.	$A = 0{,}662$	$B = -0{,}014$		
0,05	0,0250	— 0,0198	— 0,2237	0,0237	0,597	0,602
0,10	0,050	0	0	0,0397	0,500	0,513
0,25	0,125	0,0241	0,2713	0,0741	0,373	0,395
0,50	0,248	0,0420	0,4735	0,118	0,297	0,313
1,00	0,494	0,0601	0,6773	0,189	0,238	0,239
1,25	0,621	0,0654	0,7370	0,218	0,218	0,218
		B. Natriumsulfat.	$A = 0{,}719$	$B = -0{,}0053$		
0,05 [1]	0,025	— 0,0202	— 0,2275	0,0238	0,599	0,608
0,10	0,050	0	0	0,0401	0,506	0,524
0,25	0,125	0,0255	0,2870	0,0777	0,392	0,412
0,50 [1]	0,249	0,0452	0,5097	0,130	0,327	0,335
1,00	9,495	0,0634	0,7150	0,208	0,262	0,207
2,00	0,975	0,0809	0,9121	0,328	0,206	0,208
3,00 [1]	1,438	0,0909	1,0248	0,425	0,178	0,177
4,00	1,882	0,0961	1,0829	0,486	0,153	0,155
		C. Lithiumsulfat.	$A = 0{,}767$	$B = +0{,}0087$		
0,05 [1]	0,025	— 0,0205	— 0,2312	0,0238	0,601	0,613
0,10	0,050	0	0	0,0406	0,512	0,535
0,25	0,125	0,0274	0,3092	0,0828	0,417	0,432
0,50 [1]	0,249	0,0481	0,5420	0,142	0,357	0,363
1,00	0,495	0,0684	0,7707	0,240	0,302	0,308
2,00	0,979	0,0890	1,0036	0,410	0,258	0,269
3,00 [1]	1,447	0,1041	1,1730	0,605	0,254	0,253
4,00	1,903	0,1143	1,2886	0,789	0,249	0,248

1) Die elektromotorische Kraft der Kette wurde für die Berechnung der Konstanten A und B verwendet.

Deutung der Tatsachen ergeben, als die hier als am wahrscheinlichsten betrachtete Erklärung.

V. Die Aktivitätskoeffizienten der Alkalisulfate.

Messungen der Ketten:

$$Hg/Hg_2SO_4/Me_2SO_4\,(m_2)/Me_xHg/Me_2SO_4\,(m_1)/Hg_2SO_4/Hg$$

sind von Åkerlöf[1]) ausgeführt. Ihre elektromotorischen Kräfte sind gegeben durch:

$$E = \frac{RT}{NF} \ln \frac{a^2_{Me\,(m_2)}\, a_{SO_4\,(m_2)}}{a^2_{Me\,(m_1)}\, a_{SO_4\,(m_1)}} = \qquad (33)$$

$$E_0 + 0{,}08872 \log \gamma_2\, m_2 \sqrt[3]{4}.$$

Die Aktivitätskoeffizienten von K_2SO_4 bei der Bezugskonzentration 0,05 M sind von Lewis und Randall[2]) aus Gefrierpunktmessungen berechnet worden. Ihre Werte für zwei Konzentrationen wurden mit ihrem aus Kettenmessungen abgeleiteten Verhältnis verglichen und das Mittel verwendet. Es gibt nur wenige entsprechende Messungen für Na_2SO_4 und für Li_2SO_4-Lösungen fehlen sie nahezu vollständig. Die kritische Zusammenstellung von Noyes und Falk[1]) zeigt aber, daß die Konstanten für 0,05 M K_2SO_4- und Na_2SO_4-Lösungen nur sehr wenig verschieden sein können. Um den Vergleichswert für die Li_2SO_4-Lösung zu erhalten, wurde eine graphische Untersuchung der Kurven für die Aktivitätskoeffizienten von K_2SO_4 und Li_2SO_4 bei höheren Konzentrationen zu Hilfe genommen. Eine Zusammenfassung der Messungen gibt Tabelle X.

Die erste und zweite Spalte der Tabelle gibt die Salzkonzentration in Gewichtsnormalität n_2 bzw. Litermolarität c_2. Die letzte gibt die gemäß Gleichung (20) berechneten Aktivitätskoeffizienten der Alkalisulfate.

Wie später ausführlich gezeigt werden soll, ist die Löslichkeit von Hg_2SO_4 in schwach sauren Alkalisulfatlösungen bei hohen Verdünnungen so groß, daß die Messungen nicht ohne weiteres verwendet werden können. Bei verdünnten Lösungen scheint es auch, als ob die Elektroden sehr empfindlich gegen Spuren von gelöster Luft sind. Es ist dann zu erwarten, daß die Messungen bei wachsenden Salzkonzen-

1) Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, Mai-Heft, 1926.

2) Lewis u. Randall, Thermodynamics, Mc Graw Hill Book Co., New York 1923, S. 344 u. 362.

1) Noyes u. Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1011, 1910; vgl. auch Landolt-Börnstein.

Tabelle XI. Die Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure.

Kette: $H_2/H_2SO_4(m)/Hg_2SO_4/Hg$. $A = 0{,}40$, $B = 0{,}031$.

m	c	E	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	
0,005	0,005	0,8269	0,769	—	(E.K. berechnet; gef. 0,8169)
0,050	0,050	0,7557	0,488	0,488	(angenommener Standardwert)
0,100	0,100	0,7372	0,396	0,397	(gemessen von Harned und Sturgis)
0,505	0,492	0,6960	0,228	0,228	
1,031	0,992	0,6751	0,194	0,192	
3,637	3,186	0,6187	0,252	0,235	
8,204	6,11	0,5506	0,534	0,610	

trationen etwas genauer werden. Die berechneten B-Werte wurden darum ein wenig geändert, um eine bessere Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen zu erhalten. Da die in dieser Weise berechneten Wertereihen in dem Gebiet für Lösungen über 0,25 M sehr nahe mit den gemessenen übereinstimmen, können wir Gleichung (20) auch für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei verdünnteren Lösungen annäherungsweise verwenden. Ehe wir die Werte der Konstanten A und B näher besprechen, wollen wir die Berechnung einiger Messungen mit Schwefelsäure behandeln.

VI. Der Aktivitätskoeffizient von H_2SO_4 in reinen wässerigen Lösungen.

Messungen der Ketten:
$H_2/H_2SO_4(m_1)/Hg_2SO_4/Hg$ sind von Randall und Cushman[1]) ausgeführt. Für sehr verdünnte Lösungen sind die Messungen dieser Ketten nicht mehr vergleichbar mit denen bei höheren Konzentrationen wegen des zunehmenden Einflusses der Löslichkeit von Hg_2SO_4. Die graphische Behandlung der Messungen von Ketten mit H_2SO_4—Me_2SO_4-Lösungen zeigt, daß die Kurve für die elektromotorische Kraft einer Kette gegen die Salzkonzentration schon in den 0,05 M H_2SO_4-Reihen ein schwach ausgeprägtes Minimum sehr nahe dem Koordinatenursprung zeigt. Die Schärfe dieses Minimums nimmt mit abnehmender Säurekonzentration sehr stark zu. Wegen dieser äußerst steilen Abnahme wird es schwierig, die wahre elektromotorische Kraft der Kette zu messen, da sie durch Spuren von Verunreinigungen in der Lösung stark beeinflußt wird. Mit zunehmender Löslichkeit von Hg_2SO_4 bei abnehmender Säurekonzentration muß also dies einen wachsenden Einfluß auf die Messung haben.

Lewis und Linhart[2]) haben die Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure bei niedrigen Konzentrationen aus den Gefrierpunktsmessungen von Hausrath[1]) berechnet. Ihre Berechnung gab für eine 0,05 M-Lösung den Wert $\gamma = 0{,}696$, während das Grenzgesetz in der Theorie von Debye und Hückel $\gamma = 0{,}753$ gibt. Eine Neuberechnung der Messungen von Hausrath zeigte, daß für diese Konzentration der höchste mögliche Wert etwa 0,72 war. Nachher gemachte Verbesserungen seiner Versuchsmethode haben aber gezeigt[2]), daß diese Resultate ein wenig unsicher sein können, und sie sollen darum hier nicht berücksichtigt werden. Tabelle XI gibt eine Berechnung der Messungen von Randall und Cushman nach Gleichung (20).

Der berechnete B-Wert wurde ein wenig geändert, um eine bessere Übereinstimmung bei mittleren Konzentrationen zu erhalten. Da es hier wie bei den Chloridlösungen statthaft sein dürfte, den Aktivitätskoeffizienten von H_2SO_4 in sehr verdünnten Lösungen mit Hilfe der erhaltenen Konstanten zu berechnen, so müssen die Gefrierpunktsmessungen von Hausrath etwas fehlerhaft sein.

VII. Die Debye-Hückel-Konstanten der Alkalisulfate und Schwefelsäure.

Für die Berechnung des δ-Wertes des Sulfations wollen wir die Annahme gleicher Annäherungabstände aller in einer gegebenen Lösung anwesenden Ionen beibehalten. Eine Zusammenfassung der nach Gleichung (21) berechneten Konstanten gibt Tabelle XII.

Gemäß der von Hückel gemachten Annahme sind die δ-Werte der einfachen Ionen von der Natur der anderen anwesenden Ionen unabhängig und als nahe spezifische Konstanten anzusehen. Ebenso wie für das Hydroxylion der Alkalihydroxyde haben wir für das Sulfation δ-Werte gefunden, die große Variationen in ähnlicher

1) Randall u. Cushman, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 393, 1918.

2) Lewis u. Linhart, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1951, 1919.

1) Hausrath, Ann. d. Phys. (4), 9, 522, 1902; vgl. Lewis u. Randall, Thermodynamics, S. 344 und Jellinek, Lehrb. f. phys. Chem., Bd. II, S. 866 u. f., 1915, Ferdinand Enke, Stuttgart.

2) Vgl. z. B. Lewis u. Randall, Thermodynamics, S. 344.

Reihenfolge zeigen. Es könnte scheinen, als ob das Sulfation viel leichter als das Hydroxylion seine elektrische Symmetrie beibehalten könnte wegen der größeren Anzahl der am Aufbau des Ions beteiligten Elektronen. Die Änderung aller δ_{Me}-Werte in derselben Proportion durch Halbierung gibt tatsächlich einen δ_{SO_4}-Wert, $-13,2 \pm 0,4$, der innerhalb der Versuchsfehler als konstant betrachtet werden kann. Wir können darum vielleicht nicht den δ-Wert irgendeines Ions als eine Konstante betrachten.

Tabelle XII. Debye-Hückel-Konstanten der Alkalisulfate und Schwefelsäure.

	K_2SO_4	Na_2SO_4	Li_2SO_4	H_2SO_4
A-Werte . .	0,662	0,719	0,767	0,40
$a \times 10^8$ . . .	2,85	3,10	3,31	1,72
B-Werte . .	— 0,014	— 0,0053	0,0087	0,031
δ_{Me} (Tab III)	3,2	7,8	19,8	20,3
$\delta_{Me_2SO_4}$ . . .	— 3,6	— 1,4	2,1	2,4
δ_{SO_4}	— 17,2	— 19,7	— 33,3	— 33,4

Die Annahme der klassischen Theorie von der unvollständigen Dissoziation bringt uns noch viel größere Schwierigkeiten. Sind die Sulfate als eineinwertige Elektrolyte dissoziiert:

$$Me_2SO_4 = MeSO_4^- + Me^+, \tag{34}$$

so sollten die Messungen nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$E = E_0 + 0,1183 \log \gamma m. \tag{35}$$

Wegen der verhältnismäßig geringen Änderungen der elektromotorischen Kräfte unserer Ketten sollte mit dieser Annahme eine Berechnung der Messungen nach den allgemeinen Gleichungen von Hückel negative A-Werte geben. Negative Annäherungsabstände scheinen etwas sinnlos zu sein, aber um wieder positive Werte zu erhalten, müssen wir weiter auch annehmen, daß die primäre Dissoziation nur relativ geringe Beträge erreicht. Es dürfte darum besser sein, die Alkalisulfate und Schwefelsäure als vollständig dissoziierte Elektrolyte zu betrachten und die Möglichkeit von Änderungen der δ-Werte einfacher Ionen nach einer anderen Methode zu untersuchen.

VIII. Die Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure in Alkalisulfatlösungen.

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4\ (m_1),\ Me_2SO_4\ (m)/H_2/H_2SO_4\ (m_1)/Hg_2SO_4/Hg$$

werden durch Subtraktion der gemessenen Werte der beiden Halbketten erhalten und werden darum durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H(S)} a_{SO_4(S)}}{a^2_{H(m_1)} a_{SO_4(m_1)}} = E_0 + 0,08872 \log a_{H_2SO_4(S)} \tag{36}$$

Messungen der Salzsäurehalbketten sind von Harned und Sturgis[1]) und Åkerlöf[2]) ausgeführt. Eine Zusammenfassung der Messungen von Åkerlöf gibt Tabelle XIII. Die beobachteten Aktivitätskoeffizienten der Reihen mit 0,1 normaler H_2SO_4 sind mit den in Tabelle XI gegebenen Werten für E und γ der Halbkette mit reiner Säure berechnet. Als Vergleichswerte für die Reihen mit 0,01 normaler Säure wurden die theoretisch berechneten Werte verwendet. Wie vorher gezeigt, geben Hg_2SO_4-Elektroden bei sehr niedrigen Salz-Säurekonzentrationen nicht die diesen Konzentrationen entsprechenden Potentiale. In den Reihen mit 0,01 normaler Säure sind darum die Messungen mit Lösungen sehr niedriger Salzkonzentrationen als fehlerhaft eingeklammert. Die Salzkonzentration aller Lösungen ist in Gewichtsnormalität gegeben.

Die berechneten Werte der Aktivitätskoeffizienten sind mit einer Gleichung erhalten, die analog den für HCl—$MeCl$- und $MeOH$—$MeCl$-Lösungen verwendeten ist:

$$\log \gamma = -\frac{0,708 \sqrt{6(c+c_S)}}{1 + A\sqrt{6(c+c_S)}} + B\,6c + B_S\,6c_S - {}^1/_3[2\log(1 + 0,054 m_H) + \log(1 + 0,054\, m_{SO_4})], \tag{37}$$

wo A und B den Debye-Hückel-Konstanten der reinen Säure entsprechen. B_S ist eine Konstante, die durch Gleichsetzung berechneter und beobachteter Aktivitätskoeffizienten für eine Lösung hoher Salzkonzentration erhalten wurde. Die Säure- und Salzkonzentrationen in Mol pro Liter sind mit c bzw. c_S bezeichnet. Die berechneten Werte zeigen in allen gemessenen Reihen bei mittleren Salzkonzentrationen geringe Abweichungen von den beobachteten Werten. Es ist nicht gut möglich diese als Beobachtungsfehler anzusehen, da sie immer dieselbe Richtung haben. Eine Ausgleichsrechnung für A und B_S würde vielleicht diese Abweichungen zum Verschwinden bringen. Wie in allen bisher behandelten Fällen wäre dann auch hier das lineare Zusatzglied bestätigt.

Ehe wir die allgemeinen Gleichungen von Hückel für die Berechnung der Aktivitäts-

1) Harned u. Sturgis, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 945, 1925.

2) Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, Mai-Heft, 1926.

Tabelle XIII. Die Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure in Lösungen von Kalium-, Natrium- und Lithiumsulfat.

Kette: $H_2/H_2SO_4(m_1),\ Me_2SO_4(m)/Hg_2SO_4/Hg$.

n	1. Lösungen mit 0,1 $n\,H_2SO_4$				2. Lösungen mit 0,01 $n\,H_2SO_4$		
	E	$a \cdot 10$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E	$a \cdot 100$	$\gamma_{beob.}$
	A. Kaliumsulfatlösungen.			$B_S = -0{,}0407$			
0	0,7558	0,387	0,488	0,488	0,8169 [1]	0,611 [2]	0,769 [2]
0,0125	0,7556	0,389	0,471	0,471	(0,8148 [1])	0,836	0,777)
0,025	0,7557	0,388	0,454	0,453	(0,8137 [1])	0,860	0,714)
0,050	0,7561	0,384	0,423	0,423	(0,8144 [1])	0,844	0,585)
0,100	0,7574	0,371	0,371	0,367	0,8164	0,802	0,455
0,200	0,7600	0,347	0,303	0,313	0,8202	0,726	0,331
0,400	0,7652	0,294	0,216	0,237	0,8255	0,633	0,231
0,750	0,7709	0,262	0,162	0,171	0,8312	0,546	0,163
1,00	0,7739	0,242	0,137	0,137	0,8341	0,506	0,137
1,25	0,7766	0,225	0,119	0,118	0,8369	0,472	0,119
	B. Natriumsulfatlösungen.			$B_S = -0{,}0091$			
0,025	0,7555	0,390	0,456	0,456	(0,8132 [1])	0,871	0,723)
0,050	0,7558	0,388	0,426	0,428	(0,8138 [1])	0,857	0,594)
0,100	0,7563	0,382	0,382	0,385	0,8161	0,809	0,458
0,200	0,7590	0,355	0,310	0,327	0,8190	0,703	0,321
0,500	0,7635	0,317	0,220	0,237	0,8252	0,638	0,217
1,00	0,7689	0,276	0,156	0,171	0,8289	0,580	0,157
2,00	0,7737	0,243	0,111	0,116	0,8339	0,509	0,110
3,00	0,7766	0,226	0,090	0,090	0,8372	0,468	0,088
4,00	0,7781	0,217	0,079	0,074	0,8382	0,455	0,078
	C. Lithiumsulfatlösungen.			$B_S = +0{,}0051$			
0,0125	0,7554	0,391	0,473	0,473	(0,8132 [1])	0,872	0,810)
0,025	0,7553	0,392	0,459	0,456	(0,8129 [1])	0,878	0,729)
0,050	0,7555	0,391	0,430	0,430	(0,8135 [1])	0,866	0,600)
0,100	0,7563	0,382	0,382	0,389	0,8153	0,826	0,468
0,200	0,7581	0,365	0,319	0,333	0,8179	0,772	0,353
0,500	0,7617	0,332	0,230	0,249	0,8213	0,707	0,240
1,00	0,7651	0,304	0,172	0,189	0,8248	0,644	0,174
2,00	0,7667	0,292	0,133	0,141	0,8265	0,618	0,133
3,00	0,7662	0,296	0,119	0,119	0,8253	0,636	6,120
4,00	0,7643	0,310	0,113	0,107	0,8232	0,672	0,115

1) Gemessene Werte mit einem größeren Fehler. — 2) Berechnete Werte.

Tabelle XIV. Ein Vergleich der Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure nach den Gleichungen (37) und (38) berechnet.

n	A. Natriumsulfatlösungen. 0,1 n-Reihe			A. Natriumsulfatlösungen. 0,01 n-Reihe			B. Li_2SO_4-Lösungen. 0,1 n-Reihe		
	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$ n (37)	$\gamma_{ber.}$ n (38)	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$ n (37)	$\gamma_{ber.}$ n (38)	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$ n (37)	$\gamma_{ber.}$ n (38)
0,100	0,382	0,385	0,377	0,458	0,464	0,464	0,382	0,389	0,384
0,200	0,310	0,327	0,320	0,321	0,370	0,370	0,319	0,333	0,329
0,500	0,220	0,237	0,233	0,217	0,251	0,252	0,230	0,249	0,246
1,00	0,156	0,171	0,169	0,157	0,176	0,177	0,172	0,189	0,186
2,00	0,111	0,116	0,116	0,110	0,117	0,119	0,133	0,141	0,140
3,00	0,090	0,090	0,090	0,088	0,090	0,092	0,119	0,119	0,120
4,00	0,079	0,074	0,075	0,078	0,074	0,076	0,113	0,107	0,108

koeffizienten von H_2SO_4- in H_2SO_4—Me_2SO_4-Lösungen anwenden, wollen wir erst eine etwas einfachere Behandlung versuchen. Bei höheren Salzkonzentrationen in Lösungen niedriger Azidität ist der Aktivitätskoeffizient der Säure größtenteils durch die der Sulfationen bestimmt. Ihre Aktivität ist aber mit dem B-Wert des reinen Salzes verbunden. Wird die Säure als ein Teil des Salzes mit seinem eigenen A-Wert, in reiner Lösung aber mit dem B-Wert des an-

wesenden Salzes betrachtet, so erhalten wir folgende Gleichung:

$$\log\gamma = -\frac{0{,}708\sqrt{6c_T}}{1+0{,}4\sqrt{6c_T}} + B\,6c_T - \log(1+0{,}054\,m_T), \tag{38}$$

wo c_T und m_T die Gesamtkonzentrationen in Mol pro Liter Lösung und 1000 g des Lösungsmittels bzw. sind. Ein Vergleich der in dieser Weise erhaltenen Aktivitätskoeffizienten mit den beobachteten und den nach Gleichung (37) berechneten Werten gibt Tabelle XIV.

Wie die Tabelle zeigt geben die Gleichungen (37) und (38) Werte die bei derselben Salzkonzentration einander sehr nahe liegen. Bei höheren Säurekonzentrationen sollten wir aber größere Abweichungen finden. Gleichung (37) wäre dann vorzuziehen.

Die allgemeinen Gleichungen von Hückel geben für die Aktivitätskoeffizienten von H_2SO_4 in H_2SO_4—Me_2SO_4-Lösungen folgende Gleichungen:

$$\log\gamma = \log f^0 + \log f^* - \frac{1}{3}\left[2\log(1+0{,}054\,m_H) + \log(1+0.054\,m_{SO_4})\right] \tag{39}$$

$$\log f^0 = -\frac{0{,}708\sqrt{\Gamma}}{1+A\sqrt{\Gamma}} \tag{40}$$

$$\left.\begin{aligned}\log f^* = {} & \frac{0{,}0194\cdot 10^{-8}\cdot 4}{(1+A\sqrt{\Gamma})a}\left[\delta_H(c_2+2c_1)+\delta_{Me}c_2+\delta_{SO_4}(c_1+c_2)\right] - \\ & -\frac{0{,}00225\sqrt{\Gamma}}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\left[\delta_H 2c_1+\delta_{Me}2c_2+\delta_{SO_4}(c_1+c_2)\right] + \\ & +\frac{0.000246\cdot 10^{-8}\cdot 2\Gamma}{a}\left[\frac{3}{4}\,\frac{1}{1+A\sqrt{\Gamma}}+\frac{1}{4}\,\frac{1}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\right]\cdot \\ & \cdot\left[\delta_H 2c_1+\delta_{Me}2c_2+\delta_{SO_4}(c_1+c_2)\right]\cdot \\ & \cdot\left[\frac{\delta_H 2c_1+\delta_{Me}2c_2+\delta_{SO_4}(c_1+c_2)}{\Gamma}+\frac{2\delta_H+\delta_{SO_4}}{3}\right],\end{aligned}\right\} \tag{41}$$

wo $\Gamma = \sum c_i z_i^2 = 6(c_1+c_2)$ ist. Die Konzentration der Säure in Mol pro Liter Lösung ist mit c_1 und die des Salzes mit c_2 bezeichnet. Für die Berechnungen wurde der A-Wert der reinen Säure genommen. Bei der Behandlung der ähnlichen Berechnung für $MeOH$—$MeCl$-Lösungen wurde gezeigt, daß der A-Wert des anwesenden Salzes vorzuziehen war. Hier ist es umgekehrt, der niedrigste A-Wert gibt die bessere Übereinstimmung. Tabelle XV gibt das Resultat und die verwendeten Konstanten für einige H_2SO_4—Na_2SO_4-Lösungen. Die Werte der Reihen mit 0,2 und 0,02 n-Säure sind den Messungen von Harned und Sturgis entnommen.

Eine bessere Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Aktivitätskoeffizienten war wohl nicht zu erwarten. Die Annahme, daß die nach den allgemeinen Gleichungen von Hückel berechneten δ-Werte der einfachen

Tabelle XV. Die theoretische Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure in Natriumsulfatlösungen.

0,1 *n*-Reihe			0,2 *n*-Reihe			0,1 *n*-Reihe		
n	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	*n*	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	*n*	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0,050	0,426	0,465	0,20	0,298	0,301	0,10	0,382	0,390
0,100	0,382	0,425	0,40	0,240	0,252	0,20	0,310	0,334
0,200	0,310	0,373	0,60	0,204	0,220	0,50	0,220	0,248
0,500	0,220	0,295						
1,00	0,156	0,245	0,01 *n*-Reihe			0,02 *n*-Reihe		
2,00	0,111	0,209						
3,00	0,090	0,199	0,10	0,469	0.466	0,05	(0,594)	0,560
4,00	0,079	0,197	0,20	0,353	0,371	0,10	0,458	0,469
			0,40	0,256	0,281	0,20	0,321	0.377
			0,60	0,210	0,243	0,50	0,217	0,264

$A =$ 0,40 $\delta_{Me} =$ 7,8
$\delta_{SO_4} = -$ 19,7 $\delta_H = 20{,}3$

$A = 0{,}40$ $\delta_{Na} =$ 3,
$\delta_{SO_4} = -$ 13,2 $\delta_H = 10{,}2$

Tabelle XVI. Die Aktivitätskoeffizienten von KOH in K_2SO_4- und $NaOH$ in Na_2SO_4-Lösungen.
Kette: $H_2/MeOH\,(m_1),\ Me_2SO_4\,(m_2)/Me_xHg/MeOH\,(m_1)/H_2$.

n	0,01 n-Reihe				0,1 n-Reihe		
	E	E_{H_2O}	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	E	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
A. KOH in K_2SO_4-Lösungen. $B_S = 0{,}0070$							
0	0		0,904	0,904	0	0,783	0,783
0,0078	0,0132	—	0,877	0,867	0,0017	0,778	0,770
0,0156	0,0216	—	0,861	0,840	0,0025	0,764	0,768
0,0312	0,0315	—	0,823	0,808	0,0051	0,753	0,754
0,0625	0,0429	—	0,779	0,764	0,0093	0,735	0,732
0,125	0,0559	—	0,730	0,714	0,0152	0,701	0,699
0,250	0,0696	0,00002	0,687	0,661	0,0245	0,673	0,659
0,500	0,0815	0,00006	0,617	0,610	0,0348	0,627	0,616
1,00	0,0942	0,00022	0,561	0,566	0,0463	0,578	0,576
1,25	0,0987	0,00031	0,549	0,555	0,0505	0,565	0,565
B. $NaOH$ in Na_2SO_4-Lösungen. $B_S = 0{,}0076$							
0	0	—	0,901	0,901	0	0,767	0,767
0,0625	0,0417	—	0,757	0,757	0,0085	0,713	0,716
0,125	0,0538	—	0,699	0,701	0,0145	0,680	0,680
0,250	0,0671	0,00002	0,651	0,645	0,0235	0,650	0,635
0,500	0,0789	0,00007	0,585	0,586	0,0335	0,602	0,578
1,00	0,0918	0,00024	0,534	0,533	0,0444	0,547	0,543
2,00	0,1053	0,00066	0,488	0,502	0,0573	0,505	0,509
3,00	0,1155	0,00119	0,475	0,490	0,0663	0,491	0,498
4,00	0,1232	0,00176	0,489	0,487	0,0745	0,495	0,495
5,00	0,1306	0,00235	0,490	—	0,0814	0,501	—

Ionen Konstanten sind, gibt viel größere Abweichungen als wenn vorausgesetzt wird, daß sie durch andere Ionen verändert werden können. Durch geeignete Verschiebung der δ-Werte bei konstantem $\overline{\delta}$ der reinen Salze und der Säure wäre es dann möglich eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung zu erhalten.

IX. Die Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde in Alkalisulfatlösungen.

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$H_2/MeOH\,(m_1),\,Me_2SO_4\,(m_2)/Me_xHg/MeOH\,(m_1)/H_2$$

sind durch Gleichung (25) gegeben. Die Wasserkorrektion wird wie vorher gezeigt nach (28) ausgeführt. Eine Zusammenfassung der Messungen gibt Tabelle XVI. Die Bezugswerte für die Alkalihydroxyde in 0,01 und 0,1 n-Lösungen wurden nach Gleichung (7) mit den Konstanten in Tabelle VI berechnet. Die berechneten Werte der Aktivitätskoeffizienten wurden nach folgender Gleichung erhalten:

$$\left.\begin{aligned}\log\gamma = -\frac{0{,}354\sqrt{2(c_1+3c_2)}}{1+A\sqrt{2(c_1+3c_2)}} + B\,2c_1 + \\ + B_S\,6c_2 - {}^1/_2\,[\log(1+0{,}036\,m_{OH}) + \\ + \log(1+0{,}036\,m_{Me})],\end{aligned}\right\}\quad(42)$$

wo c_1 und c_2 die Konzentrationen des Alkalihydroxydes und des Salzes in Mol pro Liter Lösung bezeichnen. B ist der B-Wert des Hydroxydes in reiner Lösung und B_3 eine Konstante die durch Gleichsetzung berechneter und beobachteter Aktivitätskoeffizienten für eine Lösung hoher Salzkonzentration erhalten wurde. Die Salzkonzentration n aller Lösungen ist in Gewichtsnormalität gegeben.

Die Gleichungen (22), (23) und (24) geben die allgemeinen Gleichungen für die theoretische Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde in Alkalisulfatlösungen, wenn wir δ_H gegen δ_{OH}, δ_{Cl} gegen δ_{Me^+} und $\delta_{Me^{++}}$ gegen δ_{SO_4} austauschen. Für die Berechnung haben wir folgende Konstanten verwendet:

A. K_2SO_4-Lösungen		B. Na_2SO_4-Lösungen		C. Li_2SO_4-Lösungen	
A	0,777	A	0,66	A	0,50
δ_{SO_4}	— 13,2	δ_{SO_4}	— 13,2	δ_{SO_4}	— 13,2
δ_K	1,6	δ_{Na}	3,9	δ_{Li}	9,9
δ_{OH}	8,0	δ_{OH}	2,5	δ_{OH}	— 7,7

Die Halbierung aller verwendeten δ_{Me}- und δ_{OH} Werte wurde vorgenommen, weil sich dadurch für die berechneten Aktivitätskoeffizienten eine bessere Übereinstimmung mit der Beobachtung gab. Das abwechselnde Auftreten positiver und negativer Größen reduziert die Werte von log f^* in Gleichung (24) auf geringe Beträge, und der Aktivitätskoeffizient wird größtenteils durch log f^0 bestimmt. Die Zusammenfassung einiger Berechnungen für $KOH—K_2SO_4$- und $NaOH—Na_2SO_4$-Lösungen gibt Tabelle XVII. Es hat sich als sehr schwierig gezeigt, genaue Kettenmessungen für $LiOH—Li_2SO_4$-Lösungen zu erhalten, und ein Vergleich mit der Beobachtung ist darum noch nicht möglich für die in Tabelle XVIII gegebenen Berechnungen für diese Lösungen. Eine Verwendung der E-Werte in der letzten Tabelle werden wir später besprechen.

Tabelle XVII. Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Aktivitätskoeffizienten von KOH in K_2SO_4- und $NaOH$ in Na_2SO_4-Lösungen.

A. KOH in K_2SO_4-Lösungen. 0,1 n-Reihe			B. $NaOH$ in Na_2SO_4-Lösungen. 0,01 n-Reihe		
n	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	n	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0,0312	0,753	0,745	0,125	0,699	0,702
0,0625	0,735	0,723	0,250	0,651	0,645
0,125	0,701	0,709	0,500	0,585	0,590
0,250	0,673	0,657	1,00	0,534	0,544
0,500	0,627	0,613	2,00	0,488	0,494
1,00	0,578	0,570	3,00	0,475	0,480
1,25	0,565	0,564	4,00	0,489	0,470

Tabelle XVIII. Die berechneten Aktivitätskoeffizienten von $LiOH$ in Li_2SO_4-Lösungen.

0,01 n-Reihe				0,1 n-Reihe	
n	$E_{ber.}$	E_{H_2O}	$\gamma_{ber.}$	$E_{ber.}$	$\gamma_{ber.}$
0,100	0,0490	—	0,704	0,0114	0,660
0,250	0,0646	0,00002	0,619	0,0207	0,597
0,500	0,0762	0,00007	0,553	0,0296	0,542
1,00	0,0879	0,00026	0,492	0,0397	0,486
2,00	0,1001	0,00074	0,439	0,0512	0,435
3,00	0,1079	0,00133	0,413	0,0587	0,410
4,00	0,1139	0,00200	0,396	0,0647	0,395

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Aktivitätskoeffizienten in Tabelle XVII muß als gut betrachtet werden. Die Auswahl der Konstanten war aber den Verhältnissen angepaßt. Die Berechnungen geben darum keine einwandfreie Prüfung der verwendeten Gleichungen. Die Verwendung der δ_{Me}-Werte in Tabelle III gibt ziemlich große Abweichungen.

Wir sind am Ende unserer Übersicht der ausgeführten Messungen an Ketten ohne Überführung angelangt. Eine allgemeine Übersicht des Verlaufes der Aktivitätskoeffizienten einer starken Säure oder Base in einer Säure-Salz- oder Hydroxyd-Salzlösung gibt Fig. 11, wo die Messungen der 0,1 n-Reihen graphisch dargestellt

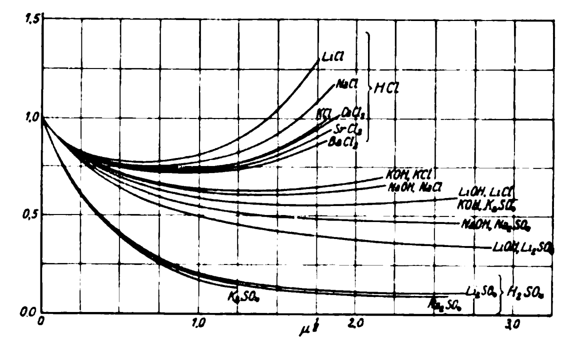


Fig. 11. Graphische Übersicht der Messungen mit gemischten Lösungen.

sind. Die Aktivitätskoeffizienten sind als Funktionen der Ionenstärke gegeben. Bei gleich großen Konzentrationen ist der Aktivitätskoeffizient von HCl am größten in derjenigen Lösung, wo die Aktivität des Salzes am größten ist. Genau das Umgekehrte finden wir aber für Lösungen der Alkalihydroxyde in den entsprechenden Alkalichlorid- oder Sulfatlösungen.

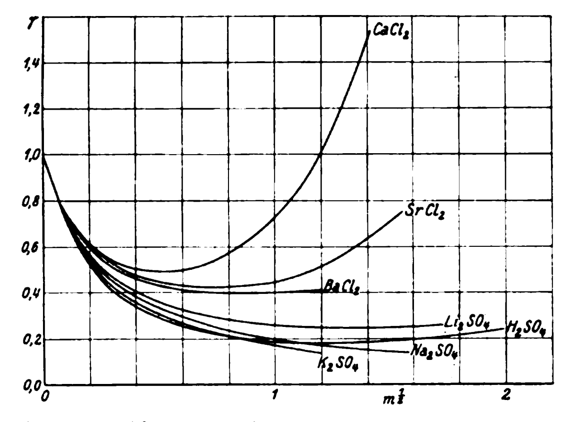


Fig. 12. Aktivitätskoeffizienten der Erdalkalichloride, Alkalisulfate und Schwefelsäure (Kurven $\gamma \uparrow_{\rightarrow} \sqrt{m}$).

Die Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde sind immer am größten in derjenigen Lösung, wo das anwesende Salz den niedrigsten Aktivitätskoeffizienten besitzt.

Fig. 12 gibt eine graphische Darstellung der Aktivitätskoeffizienten der Erdalkalichloride, Alkalisulfate und Schwefelsäure in reinen Lösungen. Bei mäßigen Konzentrationen ist der Aktivitätskoeffizient von H_2SO_4 niedriger als derjenige der drei Alkalisulfate, um aber bei höheren Konzentrationen sehr stark anzuwachsen.

Die Kurve der Säure schneidet darum die Kurven für H_2SO_4 und Na_2SO_4. Für zwei sehr ähnlich gebaute Elektrolyte haben wir bisher keinen anderen ähnlichen Fall gefunden.

Dritter Teil. Aktivitätskoeffizient und Ionenprodukt des Wassers in Alkalichlorid- und Alkalisulfatlösungen.

X. Alkalichloridlösungen.

Eine Methode zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten und Ionenproduktes des Wassers in Alkalichloridlösungen mit Hilfe von geeigneten Kettenmessungen ist von Harned[1]) ausgearbeitet worden. Die Methode benutzt nur Messungen von Ketten ohne Überführung und so werden alle Flüssigkeitspotentialdifferenzen vermieden. Sie gibt eine ausgezeichnete Möglichkeit, die Genauigkeit der Messungen und die Umkehrbarkeit der verwendeten Elektroden zu prüfen.

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$Hg/HgCl/HCl(m_1),$$
$$MeCl(m_2)/H_2/HCl(m_1)/HgCl/Hg$$

sind in bezug auf die Aktivität der H- und Cl-Ionen gegeben durch die Gleichung:

$$E_1 = 0{,}05915 \log \frac{\gamma_{H(S)}\gamma_{Cl(S)} \cdot (m_1 + m_2)m_1}{\gamma_{H(m_1)}\gamma_{Cl(m_1)} \cdot m_1^2}, \quad (43)$$

wo der Index „s" die Salz-Säurelösung bezeichnet. Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$H_2/MeOH(m_1),$$
$$MeCl(m_2)/Me_xHg/MeOH(m_1)/H_2$$

sind in bezug auf die Aktivität der Metall- und Hydroxylionen gegeben durch:

$$E_2 = 0{,}05915 \log \frac{\gamma_{Me(S)}\gamma_{OH(S)}(m_1 + m_2)m_1 a_{H_2O(m_1)}}{\gamma_{Me(m_1)}\gamma_{OH(m_1)} m_1^2 \cdot a_{H_2O(S)}}. \quad (44)$$

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$Ag/AgCl/MeCl(m_1 + m_2)/Me_xHg/MeCl(m_1)/AgCl/Ag$$

sind in bezug auf die Aktivität der Metall- und Chlorionen gegeben durch:

$$E_3 = 0{,}05915 \log \frac{\gamma_{Me(m_1+m_2)}\gamma_{Cl(m_1+m_2)}(m_1 + m_2)^2}{\gamma_{Me(m_1)} \cdot \gamma_{Cl(m_1)} \cdot m_1^2}. \quad (45)$$

Addition der beiden ersten Gleichungen und Subtraktion der dritten gibt:

$$E_4 = E_1 + E_2 - E_3 = 0{,}05915 \log \frac{\gamma_{H(S)}\gamma_{OH(S)} a_{H_2O(m_1)}}{\gamma_{H(m_1)}\gamma_{OH(m_1)} a_{H_2O(S)}} = 0{,}05915 \log \frac{K\gamma_{(S)}}{K\gamma_{(m_1)}}. \quad (46)$$

Kennen wir die Größe von $K\gamma_{(m_1)}$ bei der Bezugskonzentration m_1, so können wir die Werte von $K\gamma_{(S)}$ in den Salzlösungen berechnen. Bei der Ableitung der Gleichung (46) wurde angenommen, daß der Aktivitätskoeffizient von Me^+ in einer $MeCl$-Lösung mit der Konzentration $(m_1 + m_2)$ denselben Wert in einer Lösung von $m_2MeCl + m_1MeOH$ besitzt und daß das Entsprechende für Chlorionen in Salz- und Salz-Säurelösungen gilt. Eine Prüfung dieser Annahmen wird erhalten durch Verwertung der Messungen für zwei Lösungsreihen mit zwei verschiedenen Werten für m_1. Eine geeignete Verschiebung muß die Kurven für die beiden Wertereihen von E_4 in ihrem ganzen Verlauf zur gegenseitigen Deckung bringen. Harned und Harned und Swindells haben diese Prüfung für die Bezugskonzentrationen 0,01 und 0,1 n ausgeführt. Bei Salzkonzentrationen nicht höher als 1 M wurde eine sehr schöne Übereinstimmung gefunden. Bei größeren Konzentrationen waren die Abweichungen immer sehr gering.

Die Werte von $K\gamma_{(S)}$ bei den Bezugskonzentrationen 0,01 und 0,1 n können wir annäherungsweise berechnen mit Hilfe der Theorie von Debye und Hückel. Wie für eineinwertige Elektrolyte können wir setzen:

$$\log\gamma_{H_2O} = \log\sqrt{\gamma_H\gamma_{OH}} = -\frac{0{,}354\sqrt{2m_1}}{1 + A\sqrt{2m_1}}, \quad (47)$$

wo m_1 die Gesamtkonzentration bezeichnet. Wird A ein Wert gegeben, der gleich den Werten ist, die wir für starke eineinwertige Elektrolyte gefunden haben, so erhalten wir für $A = 0{,}79$ und $m_1 = 0{,}01$:

$$\gamma_{H_2O(0,01)} = 0{,}901 \quad \text{und} \quad K\gamma_{(0,01)} = 0{,}812.$$

Die Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzen-

1) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 930, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **117**, 1, 1925; Harned u. Swindells, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 126, 1926.

Tabelle XIX. Relative Gleichgewichtskonstante $K\gamma_{(S)}$, Aktivitätskoeffizient $\gamma_{(S)}$ und Ionenkonzentration m_ω des Wassers als Elektrolyt in Alkalichloridlösungen.

m_2	*KCl*-Lösung			*NaCl* Lösung			*LiCl*-Lösung		
	$K\gamma_{(S)}$	$\gamma_{(S)}$	$m_\omega\, 10^7$	$K\gamma_{(S)}$	$\gamma_{(S)}$	$m_\omega\, 10^7$	$K\gamma_{(S)}$	$\gamma_{(S)}$	$m_\omega\, 10^7$
0,01	0,812	0,901	1,112	0,812	0,901	1,112	0,812	0,901	1,112
0,02	0,712	0,844	1,188	0,705	0,840	1,193	0,719	0,848	1,182
0,03	0,666	0,815	1,229	0,658	0,811	1,234	0,666	0,816	1,228
0,05	0,618	0,786	1,275	0,611	0,781	1,282	0,606	0,778	1,288
0,10	0,572	0,755	1,325	0,559	0,745	1,335	0,520	0,720	1,390
0,20	0,542	0,734	1,364	0,531	0,726	1,375	0,454	0,672	1,497
0,30	0,523	0,720	1,385	0,517	0,715	1,395	0,433	0,654	1,524
0,50	0,519	0,714	1,393	0,510	0,708	1,405	0,393	0,622	1,599
0,75	0,538	0,725	1,369	0,515	0,709	1,395	0,372	0,602	1,643
1,00	0,572	0,745	1,329	0,538	0,722	1,365	0,374	0,600	1,638[2])
2,00	0,774	0,843	1,188[1])	0,711	0,807	1,140[1])	0,387	0,589	1,632[2])
3,00	1,024	0,962	1,027[1])	0,954	0,917	0,992[1])	0,395	0,585	1,594[2])

trationen m_ω des Wassers können wir dann nach folgender Gleichung berechnen:

$$K_\omega = \frac{a_H \cdot a_{OH}}{a_{H_2O}} = \frac{\gamma_H \gamma_{OH} \cdot m_H \cdot m_{OH}}{a_{H_2O}} = K\gamma \cdot m_\omega^2, \qquad (48)$$

wo K_ω die Gleichgewichtskonstante des Wassers bei 25^0 C, $K_\omega = 1{,}005 \cdot 10^{-14}$ ist[3]). Eine Zusammenfassung der Berechnungen von $K\gamma_{(S)}$, $\gamma_{(S)}$ und m_ω für Lösungen von KCl, $NaCl$ und $LiCl$ gibt Tabelle XIX.

XI. Aktivitätskoeffizient und Ionenprodukt des Wassers in Alkalisulfatlösungen[4]).

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$H_2/MeOH(n_1),$$
$$Me_2SO_4(n_2)/Me_xHg/MeOH(n_1)/H_2$$

sind in bezug auf die Aktivität der Me- und OH-Ionen gegeben durch:

$$E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Me(S)}\gamma_{OH(S)} n_1(n_1 + n_2) a_{H_2O(n_1)}}{\gamma_{Me(n_1)}\gamma_{OH(n_1)} n_1^2 \cdot a_{H_2O(S)}}, \qquad (49)$$

wo die Konzentrationen n_1 und n_2 in Normalität gegeben sind. Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4(n_1),$$
$$Me_2SO_4(n_2)/H_2/H_2SO_4(n_1)/Hg_2SO_4/Hg$$

sind in bezug auf die Aktivität der H- und SO_4-Ionen gegeben durch:

$$E_2 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma^2_{H(S)}\gamma_{SO_4(S)} \cdot n_1^2 \cdot {}^1/_2(n_1 + n_2)}{\gamma^2_{H(n_1)}\gamma_{SO_4(n_1)} \cdot n_1^2 \cdot {}^1/_2 \cdot n_1}. \qquad (50)$$

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$Hg/Hg_2SO_4/Me_2SO_2(n_1 + n_2)/Me_xHg/Me_2SO_4(n_1)/Hg_2SO_4/Hg$$

sind in bezug auf die Aktivität der Me- und SO_4-Ionen gegeben durch:

$$E_3 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma^2_{Me(n_1+n_2)}\gamma_{SO_4(n_1+n_2)} \cdot {}^1/_2(n_1 + n_2)^3}{\gamma^2_{Me(n_1)}\gamma_{SO_4(n_1)} \cdot {}^1/_2 \cdot n_1^3}. \qquad (51)$$

Addition von (49) und (50) und Subtraktion von (51) gibt wie für Alkalichloridlösungen Gleichung (46). Wir haben auch hier die in dem Falle der Alkalichloridlösungen gemachten Annahmen verwendet. Die Aktivitäten der Sulfat- und Metallionen sollten in einer Säure-Salz- bzw. Hydroxyd-Salzlösung dieselben Werte wie in einer reinen Salzlösung haben. Die erste dieser Annahmen können wir als nahe gültig betrachten. Für die zweite haben wir eine Korrektion einzuführen:

$$\triangle E = 0{,}059 \left[\log \frac{\gamma^{\mathrm{I}}_{Me}(n_1 + n_2)}{\gamma^{\mathrm{II}}_{Me} \cdot n_1} - \log \frac{\gamma^{\mathrm{III}}_{Me}(n_1 + n_2)}{\gamma^{\mathrm{IV}}_{Me} \cdot n_1}\right], \qquad (52)$$

1) Neu berechnet nach Messungen, die in dieser Arbeit gegeben sind. — 2) Etwas unsichere Werte. — 3) Lewis u. Randall, Thermodynamics, S. 434. — 4) Vgl. Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, Mai-Heft, 1926.

wo γ^{I}_{Me} und γ^{II}_{Me} die Aktivitätskoeffizienten der Metallionen in reinen Alkalisulfatlösungen bei den Konzentrationen $(n_1 + n_2)$ bzw. n_1 bezeichnet. γ^{III}_{Me} und γ^{IV}_{Me} sind die Aktivitätskoeffizienten dieser Ionen in Hydroxyd-Salz- und reiner Hydroxydlösung bei den Konzentrationen $(n_1 + n_2)$ bzw. n_1. Das Grenzgesetz in der Theorie von Debye und Hückel gibt dann:

$$\triangle E = 0{,}059 \cdot 0{,}354 [-\sqrt{3n_1} + \sqrt{3(n_1+n_2)} + \sqrt{2n_1} - \sqrt{2n_1 + 3n_2}]. \quad (53)$$

Wie vorher sind alle Konzentrationen in Normalität gegeben. Diese Korrektion ist ziemlich klein und die A- und B-Werte mögen darum vernachlässigt werden. Die Vergleichswerte von $K\gamma_{(S)}$ bei den zwei verwendeten Bezugskonzentrationen, 0,01 und 0,1 n können wir entweder in ähnlicher Weise wie bei den Alkalichloridlösungen oder, vielleicht etwas genauer, aus den individuellen Einzelwerten von γ_H und γ_{OH} bei diesen Konzentrationen berechnen. Für die erste Methode haben wir folgende Gleichung zu verwenden:

$$\log \gamma_{H_2O} = -\frac{0{,}354\sqrt{6c}}{1 + A\sqrt{6c}}, \quad (54)$$

wo c die Gesamtkonzentration des Salzes in Mol pro Liter Lösung ist. Bei der Verwendung der zweiten Methode erhalten wir für die Berechnung der Einzelwerte von γ_H und γ_{OH} in reinen Säure- bzw. Hydroxydlösungen folgende Gleichungen:

$$\log \gamma_H = -\frac{0{,}354\sqrt{6c}}{1+A\sqrt{6c}} + \frac{0{,}0194 \cdot 10^{-8}}{a(1+A\sqrt{6c})}(\delta_H 8c + \delta_{SO_4} c) - \frac{0{,}00225\sqrt{6c}(\delta_H 2c + \delta_{SO_4} c)}{(1+A\sqrt{6c})^2} - \log(1 + 0{,}036 m_H) \quad (55)$$

$$\log \gamma_{OH} = -\frac{0{,}354\sqrt{2c}}{1+A\sqrt{2c}} + \frac{0{,}0194 \cdot 10^{-8}}{a(1+A\sqrt{2c})}(\delta_{OH} 3c + \delta_{Me} c) - \frac{0{,}00225\sqrt{2c}(\delta_{OH} c + \delta_{Me} c)}{(1+A\sqrt{2c})^2} - \log(1 + 0{,}036 m_{OH}) \quad (56)$$

Da die Annäherungsabstände der verschiedenen Ionen nicht einzeln bestimmt werden können, wurden für die Berechnung immer die A-Werte der Elektrolyte in reinen Lösungen benutzt. Eine Zusammenfassung gibt Tabelle XX.

Die Werte von E_2 und E_3 für die 0,01 n-Reihen wurden bestimmt mit Hilfe von Bezugswerten, die nach den allgemeinen Gleichungen von Hückel berechnet waren. Die verwendeten Konstanten gibt Tabelle XII. Die Werte von E_1, E_2 und E_3 sind den Tabellen XVI, XIII bzw. X entnommen. Die Werte von E_1 für $LiOH-Li_2SO_4$-Lösungen gibt Tabelle XVIII. Eine Zusammenfassung der Berechnungen von $K\gamma_{(S)}$ und $\gamma_{(S)}$ in Alkalisulfatlösungen ist in Tabelle XXI zu finden.

Tabelle XX. Die Einzelwerte von $\gamma_{H(n_1)}$, $\gamma_{OH(n_1)}$ und die Bezugswerte von $K\gamma_{(S)}$ und $\gamma_{(S)}$ für Alkalisulfatlösungen.

	H_2SO_4 $A = 0{,}40$	KOH $A = 0{,}78$	$NaOH$ $A = 0{,}66$	$LiOH$ $A = 0{,}50$
Debye-Hückel Konstanten	δ_H 10,2 / δ_{SO_4} −13,2	δ_{Me} 3,2 / δ_{OH} 16,1	δ_{Me} 7,8 / δ_{OH} 5,1	δ_{Me} 19,8 / δ_{OH} −15,4
	γ_H	γ_{OH}	γ_{OH}	γ_{OH}
0,01 n-Reihe	0,883	0,905	0,902	0,893
0,10 n-Reihe	0,708	0,798	0,772	0,707

$K\gamma_{(n_1)}$ und $\gamma_{H_2O(n_1)}$	K_2SO_4-Lösung		Na_2SO_4-Lösung		Li_2SO_4-Lösung	
	$K\gamma_{(n_1)}$	$\gamma_{H_2O(n_1)}$	$K\gamma_{(n_1)}$	$\gamma_{H_2O(n_1)}$	$K\gamma_{(n_1)}$	$\gamma_{H_2O(n_1)}$
0,01 n-Reihe	0,709	0,804	0,796	0,802	0,789	0,888
0,10 n-Reihe	0,565	0,752	0,546	0,739	0,501	0,707

Tabelle XXI. Relative Gleichgewichtskonstante $K\gamma_{(S)}$ und Aktivitätskoeffizient $\gamma_{(S)}$ des Wassers als Elektrolyt in Alkalisulfatlösungen.

n_2	E_1	E_2	E_3	ΔE	$E_4 + \Delta E$	$K\gamma_{(S)}$	$\gamma_{(S)}$
			A. Kaliumsulfatlösungen. I. 0,01 *n*-Reihe.				
0	0	0	0	0	0	0,799	0,894
0,10	0,0535	0,0103	0,0745	− 0,0005	− 0,0112	0,517	0,719
0,25	0,0696	0,0048	0,0971	− 0,0006	− 0,0233	0,323	0,568
0,50	0,0815	0,0007	0,1144	− 0,0006	− 0,0328	0,223	0,473
0,75	0,0887	− 0,0043	0,1245	− 0,0007	− 0,0411	0,161	0,402
1,00	0,0942	− 0,0072	0,1322	− 0,0007	− 0,0459	0,134	0,367
1,25	0,0987	− 0,0100	0,1377	− 0,0007	− 0,0497	0,115	0,342
			A. Kaliumsulfatlösungen. II. 0,10 *n*-Reihe.				
0	0	0	0	0	0	0,565	0,752
0,10	0,0134	− 0,0017	0,0183	− 0,0007	− 0,0073	0,425	0,653
0,25	0,0245	− 0,0052	0,0330	− 0,0010	− 0,0147	0,319	0,565
0,50	0,0348	− 0,0113	0,0470	− 0,0013	− 0,0248	0,215	0,465
0,75	0,0412	− 0,0151	0,0558	− 0,0014	− 0,0311	0,168	0,411
1,00	0,0463	− 0,0181	0,0616	− 0,0015	− 0,0349	0,145	0,383
1,25	0,0506	− 0,0209	0,0668	− 0,0015	− 0,0386	0,126	0,357
			B. Natriumsulfatlösungen. I. 0,01 *n*-Reihe.				
0	0	0	0	0	0	0,796	0,892
0,10	0,0507	0,0111	0,0748	− 0,0005	− 0,0135	0,471	0,686
0,25	0,0671	0,0065	0,0989	− 0,0006	− 0,0259	0,291	0,539
0,50	0,0789	0,0017	0,1181	− 0,0006	− 0,0381	0,181	0,426
1,00	0,0918	− 0,0020	0,1359	− 0,0007	− 0,0468	0,129	0,360
2,00	0,1053	− 0,0070	0,1533	− 0,0007	− 0,0557	0,091	0,306
3,00	0,1155	− 0,0103	0,1632	− 0,0007	− 0,0587	0,081	0,292
4,00	0,1233	− 0,0113	0,1683	− 0,0007	− 0,0570	0,087	0,305
			B. Natriumsulfatlösungen. II. 0,10 *n*-Reihe.				
0	0	0	0	0	0	0,546	0,739
0,10	0,0125	− 0,0006	0,0196	− 0,0007	− 0,0085	0,392	0,626
0,25	0,0235	− 0,0042	0,0354	− 0,0010	− 0,0171	0,281	0,530
0,50	0,0335	− 0,0077	0,0502	− 0,0013	− 0,0257	0,201	0,419
1,00	0,0444	− 0,0131	0,0664	− 0,0015	− 0,0366	0,131	0,364
2,00	0,0573	− 0,0180	0,0823	− 0,0017	− 0,0447	0,096	0,314
3,00	0,0663	− 0,0208	0,0917	− 0,0018	− 0,0480	0,084	0,297
4,00	0,0745	− 0,0224	0,0966	− 0,0019	− 0,0464	0,090	0,310
			C. Lithiumsulfatlösungen. I. 0,01 *n*-Reihe.				
0	0	0	0	0	0	0,789	0,888
0,10	0,0490	0,0116	0,0752	− 0,0005	− 0,0151	0,438	0,662
0,25	0,0646	0,0080	0,1013	− 0,0006	− 0,0293	0,252	0,502
0,50	0,0762	0,0056	0,1214	− 0,0006	− 0,0402	0,165	0,407
1,00	0,0879	0,0020	0,1414	− 0,0007	− 0,0522	0,103	0,323
2,00	0,1001	0,0005	0,1618	− 0,0007	− 0,0619	0,071	0,270
3,00	0,1079	0,0016	0,1768	− 0,0007	− 0,0680	0,056	0,243
4,00	0,1139	0,0037	0,1869	− 0,0007	− 0,0700	0,052	0,237
			C. Lithiumsulfatlösungen. II. 0,10 *n*-Reihe.				
0	0	0	0	0	0	0,501	0,707
0,10	0,0114	− 0,0006	0,0208	− 0,0007	− 0,0107	0,330	0,575
0,25	0,0207	− 0,0029	0,0375	− 0,0010	− 0,0207	0,223	0,473
0,50	0,0296	− 0,0059	0,0535	− 0,0013	− 0,0311	0,140	0,387
1,00	0,0397	− 0,0093	0,0714	− 0,0015	− 0,0425	0,096	0,311
2,00	0,0512	− 0,0109	0,0906	− 0,0017	− 0,0520	0,066	0,261
3,00	0,0587	− 0,0104	0,1052	− 0,0018	− 0,0587	0,051	0,231
4,00	0,0647	− 0,0085	0,1151	− 0,0019	− 0,0608	0,047	0,225

Bei dieser Berechnung von $K\gamma_{(S)}$ in Alkalisulfatlösungen haben wir eine große Reihe von möglichen Fehlern, die das Resultat beeinflussen können. Fehler von der Größenordnung 1 bis 2 Millivolt sind zu erwarten teils für die Bezugswerte von E_2 und E_3 für die 0,01 *n*-Reihen und teils für die Bezugswerte von $K\gamma_{(S)}$ in beiden Reihen. Eine graphische Untersuchung hat gezeigt, daß für K_2SO_4 und Na_2SO_4-Lösungen die Kurven der zwei Wertereihen für

$K\gamma_{(S)}$ sehr genau parallel verlaufen mit einem durchschnittlichen Abstand etwa 1,6 Millivolt. Eine bessere Übereinstimmung ist wohl kaum zu erwarten in Anbetracht der großen Schwierigkeiten, welchen die Beurteilung der Unsicherheit der Elektrodenpotentiale in verdünnten Lösungen

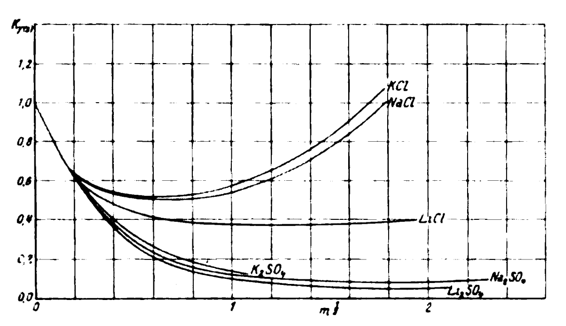


Fig. 13. Relative Gleichgewichtskonstante $K\gamma_{(S)}$ des Wassers in Alkalichlorid- und Alkalisulfatlösungen (Kurven $K\gamma_{(S)} \uparrow_{\rightarrow} \sqrt{m}$).

einerseits und der Unsicherheit der Theorie andererseits begegnet. Die Werte von E_4 zeigen graphisch einen durchschnittlichen Fehler von etwa + 0,5 Millivolt; da aber jeder Wert aus drei unabhängigen Messungen abgeleitet ist, so müssen die einzelnen Messungen eine hohe Genauigkeit besitzen. Die für Lithiumsulfatlösungen berechneten Werte von $K\gamma_{(S)}$ zeigen

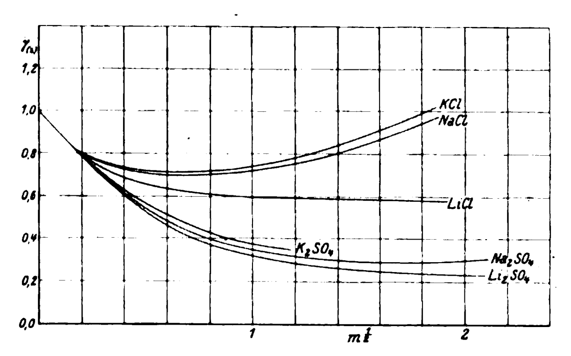


Fig. 14. Aktivitätskoeffizienten des Wassers als Elektrolyt in Alkalichlorid- und Alkalisulfatlösungen (Kurven $\gamma_S \uparrow_{\rightarrow} \sqrt{m}$).

bei höheren Konzentrationen geringe Differenzen zwischen den für die beiden Reihen erhaltenen Resultaten. Bei niederen Salzkonzentrationen sind systematische Abweichungen kaum bemerkbar.

Eine graphische Behandlung der Werte von $K\gamma_{(S)}$ in Alkalichlorid- und Sulfatlösungen gibt Fig. 13, während Fig. 14 die entsprechenden Werte von γ_S gibt. Der Verlauf der Kurven für γ_S und der für den Aktivitätskoeffizienten des anwesenden Salzes sind im allgemeinen einander sehr ähnlich. Wie bei den Alkalihydroxyden ist der Aktivitätskoeffizient des Wassers als Elektrolyt in Lösungen von Salzen derselben Art am größten in derjenigen Lösung, wo das anwesende Salz die niedrigste Aktivität besitzt.

Es wurde schon von Arrhenius[1]) gezeigt, daß in Lösungen schwacher Elektrolyte, deren Dissoziation durch Zusatz von Neutralsalzen, die selbst starke Elektrolyte sind, erhöht wird. Diese Folgerung hat sich für das Wasser selbst in einer sehr schönen Weise bestätigt. In Lösungen der Alkalichloride nimmt die Dissoziation des Wassers erst stark zu, geht aber bei etwa 0,5 M durch ein Maximum und fällt dann langsam ab. Für Alkalisulfatlösungen haben wir auch ähnliche Verhältnisse gefunden. Es scheint aber, als ob hier einige Komplikationen verborgen sind, und eine Berechnung der Werte von m_ω ist darum unterlassen.

Vierter Teil. Die individuellen Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen.

Ehe wir weiter gehen, wollen wir als Einleitung zu diesem Abschnitt eine kurze Übersicht einiger der bisher gefundenen Tatsachen geben. Die Berechnung der Messungen an Ketten mit Salz- und Salz-Säureketten mit Alkali- und Erdalkalichloridlösungen nach den allgemeinen Gleichungen von Hückel ergab keine größeren Schwierigkeiten für die Zulässigkeit der gemachten Annahmen seiner Theorie. Die berechneten δ-Werte einiger Ionen waren viel zu hoch, aber es wäre darum nicht notwendig, die Annahme der Individualität dieser Werte aufzugeben, weil es noch möglich war, daß andere unbekannte Faktoren die Resultate beeinflußt hätten und sich daher ein falsches Bild der Größe dieser Werte ergab. Die Berechnung des δ-Wertes des Hydroxylions in Alkalihydroxydlösungen gab mit den δ_{MCl}-Werten der Alkalichloride keinen konstanten Wert. Das Hydroxylion besitzt keine höhere Symmetrie, und muß darum leicht polarisierbar sein. Durch eine Zusatzhypothese über die Veränderung der δ-Werte komplexer Ionen war es dann möglich die Unabhängigkeit dieser Werte für einfache Ionen zu retten, aber es war notwendig anzunehmen, daß die Änderung der δ-Werte komplexer Ionen enorme Beträge annehmen könnte. Dann wurde an Messungen mit Alkalisulfatlösungen gezeigt, daß tatsächlich die Annahme veränderlicher δ-Werte auch für die einfachen Ionen eine viel bessere Übereinstimmung für die theoretische

1) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 197, 1899; vgl. auch Brönsted, Journ. Chem. Soc. **119**, 574, 1921 und Schreiner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **135**, 333, 1924.



Berechnung und die Messung gab. Wir können uns das Sulfation als ein Gebilde hoher Symmetrie vorstellen und die Ausbildung von einem stark variablen Dipolmoment wäre darum nicht zu erwarten. Wegen der Valenzelektronen dürfte es vielleicht ein relativ stabiles Moment haben. Bei der Halbierung aller δ-Werte außer dem des Sulfations wurde besonders für die Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde eine eigentümliche Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung erhalten. Als allgemeine Folgerung können wir aber nur sagen, daß die Annahme der δ-Werte als spezifische Konstanten der Ionen etwas unsicher sein muß. Wir wollen später auf diese Frage zurückkommen.

XII. Die Aktivitätskoeffizienten der Einzelionen der Alkalichloride.

Im Jahre 1919 wurde von Mac Innes[1]) als wahrscheinlich gezeigt, daß die Aktivität des Chlorions in HCl- und KCl-Lösungen bei gegebener Konzentration konstant war. Im folgenden Jahre wurde diese Hypothese von Harned[2]) verallgemeinert.

In Lösungen verschiedener Elektrolyte derselben Art mit einem gemeinsamen Ion ist bei derselben Konzentration und Temperatur die Aktivität dieses Ions konstant.

Wir wollen diesen Satz als die „Hypothese von den unabhängigen Aktivitätskoeffizienten der Ionen nennen“[3]). Für Lösungen der Alkalichloride sollte also folgendes Postulat sich den wahren Verhältnissen nähern: Die relative partielle freie Energie der Ionen von KCl, $NaCl$ und $LiCl$ in bezug auf eine gegebene Konzentration ist additiv. Dieser Satz wurde von Hückel[4]) geprüft und in qualitativer Übereinstimmung mit seiner Theorie gefunden. Wegen der großen Schwierigkeiten die wahren Flüssigkeitspotentiale[5]) zu berechnen oder zu messen, ist eine genaue Bestimmung der Einzelpotentiale der Ionen und damit eine genaue experimentelle Prüfung noch nicht möglich. Wir wollen darum hier ein anderes Verfahren verwenden. Wir vergleichen die Resultate, die einerseits unsere Hypothese und andererseits die allgemeinen Gleichungen von Hückel liefern. Diese Gleichungen geben für die Einzelaktivitätskoeffizienten der Chlorionen:

$$\log \gamma_{Cl} = \log f^0_{Cl} + \log f^*_{Cl} - \log(1 + 0{,}036\, m_{Cl}) \tag{57}$$

$$\log f^0_{Cl} = -0{,}354\sqrt{2\cdot c}\cdot 2\left[\frac{1}{2x^0_{Cl}} - \frac{1}{x^0_{Cl}} + \frac{1}{{x^0_{Cl}}^3}\ln(1 + x^0_{Cl})\right] +$$
$$^3/_2\left[\frac{1}{{x^0_{Cl}}^2} + \frac{1}{{x^0_{Cl}}^2}\cdot\frac{1}{1+x^0_{Cl}} - \frac{2}{{x^0_{Cl}}^3}\ln(1+x^0_{Cl}) + \frac{1}{{x^0_{Me}}^2} + \frac{1}{{x^0_{Me}}^2}\cdot\frac{1}{1+x^0_{Me}} - \frac{2}{{x^0_{Me}}^3}\ln(1+x^0_{Me})\right] \tag{58}$$

$$\log f^*_{Cl} = 0{,}0194\ 10^{-8}\cdot\Gamma\cdot\left[\frac{\delta_{Me}+\delta_{Cl}}{2a_{Cl}(1+A_{Cl}\sqrt{2c})} + \frac{\delta_{Cl}}{2a_{Cl}(1+A_{Cl}\sqrt{2c})} + \frac{\delta_{Cl}}{2a_{Me}(1+A_{Me}\sqrt{2c})}\right] -$$
$$-0{,}00225\cdot\Gamma^{3/2}\frac{\delta_{Me}+\delta_{Cl}}{2}\left[\frac{1}{2(1+A_{Cl}\sqrt{2c})^2} + \frac{1}{2(1+A_{Me}\sqrt{2c})^2}\right] +$$
$$+0{,}000246\ 10^{-8}(\delta_{Me}+\delta_{Cl})\left\{\begin{array}{l}\dfrac{\delta_{Me}+\delta_{Cl}}{a_{Cl}}\left[\dfrac{3}{4(1+A_{Cl}\sqrt{2c})^2} + \dfrac{1}{4(1+A_{Cl}\sqrt{2c})^2}\right] + \\ + \dfrac{2\delta_{Cl}}{a_{Cl}}\left[\dfrac{3}{4(1+A_{Cl}\sqrt{2c})} + \dfrac{1}{4(1+A_{Cl}\sqrt{2c})^2}\right] + \\ + \dfrac{2\delta_{Cl}}{a_{Me}}\left[\dfrac{3}{4(1+A_{Me}\sqrt{2c})} + \dfrac{1}{4(1+A_{Me}\sqrt{2c})^2}\right]\end{array}\right\}. \tag{59}$$

In diesen Gleichungen ist $x^0 = 0{,}232\cdot 10^{+8}\cdot a_i\sqrt{2c}$ und $A_i = 0{,}232\ 10^{+8}\cdot a_i$, wo a_i die Annäherungsabstände der Ionen und c die Konzentration in Mol pro Liter Lösung bezeichnet. Alle δ_i-Werte sind in Tabelle III gegeben. Für die Berechnung wurde angenommen, daß die a_i-Werte der K- und Cl-Ionen gleich groß seien. Eine Übersicht der verwendeten Konstanten und einige berechneten Werte für γ_{Cl} gibt Tabelle XXII.

Für den Vergleich der γ_{Cl}-Werte in Tabelle XXII mit unserer Hypothese wurde mit Mac

1) Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1086, 1919.
2) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1808, 1920.
3) Vgl. dagegen die später erscheinende Arbeit von Lewis u. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. 43. 1112, 1921.
4) Hückel, Physik. Zeitschr. 26, 141, 1925.
5) Eine ausführliche Diskussion der Flüssigkeitspotentiale gibt Harned, Journ. Phys. Chem. 30, 433, 1926.

Tabelle XXII. Die Aktivitätskoeffizienten der Chlorionen in Alkalichlorid- und HCl-Lösungen nach den allgemeinen Gleichungen von Hückel berechnet.

	Cl^-	K^+	Na^+	Li^+	H^+
Debye-Hückel $a_i \cdot 10^8$	3,38	3,38	3,82	3,84	3,38
Konstanten δ_i	3,2	3,2	8,6	19,8	20,6

c	$\gamma_{Cl}(KCl)$	$\gamma_{Cl}(NaCl)$	$\gamma_{Cl}(LiCl)$	$\gamma_{Cl}(HCl)$
0,50	0,654	0,665	0,695	0,700
1,00	0,607	0,629	0,686	0,698
2,00	0,578	0,613	0,747	0,775

Innes [1]) angenommen, daß γ_{Cl} und γ_K in KCl-Lösungen gleich groß sind. Die gedachten Variationen der Potentiale der Chlorelektroden sollten dann für die beiden Auffassungen in folgender Weise ausfallen:

c	ΔE in Millivolt		
	$NaCl$-Lös.	$LiCl$-Lös.	HCl-Lös.
0,50	0,4	1,5	1,8
1,00	0,9	3,1	3,7
2,00	1,5	6,5	7,5

Um diesen Vergleich etwas klarer zu machen, haben wir aus den Messungen an Ketten ohne Überführung die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$H_2/HCl(0{,}1)//HCl(0{,}1),\ MeCl(m)/H_2; E_H$$

und

$$H_2/MeOH(0{,}1),\ MeCl(m)//MeOH(0{,}1)/H_2; E_{OH}$$

einmal nach unserer Hypothese und das andere Mal nach der Theorie von Hückel berechnet. Der Doppelstrich gibt an, daß Flüssigkeitspotentiale nicht vorhanden sind. Eine graphische Darstellung dieser Berechnungen zeigt Fig. 15. Die gestrichelten Kurven sind auf Grund der Annahme unabhängiger Aktivität der Chlorionen erhalten, während die ausgezogenen Kurven der Berechnung nach Hückel entsprechen. Die Figur zeigt geringe Differenzen zwischen den zusammengehörigen Kurven für KCl- und $NaCl$-Lösungen, da aber jedenfalls die Aktivitäten der K-, Na-, und Cl-Ionen bei gegebener Konzentration nicht viel verschieden sein können, ist eine Entscheidung für oder gegen hier nicht möglich. Die theoretische E_H-Kurve für HCl-$LiCl$-Lösungen liegt nahe den E_H-Kurven für HCl-$NaCl$-Lösungen. Die Aktivitätskoeffizienten von $LiCl$ sind aber viel größer als die von $NaCl$, und es wäre darum zu erwarten, auch für die Aktivitätskoeffizienten der H-Ionen in Lösungen dieser Salze ähnliche Differenzen zu finden. Diese Analogie sollte also für unsere Hypothese sprechen. Es ist auch zu bemerken, daß die theoretische Berechnung größere Fehler haben muß, weil die für HCl—$LiCl$-Lösungen verwendeten δ-Werte viel zu hoch sind. Wäre die theoretische Kurve mit kleineren δ-Werten erhalten worden, so sollte sie näher der gestrichelten liegen. Als allgemeine Folgerung können wir darum sagen, daß die Theorie von Debye und Hückel noch nicht hinreichend sicher ist, um die relative Wahrheit unserer Hypothese zu beurteilen.

[1]) Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1086, 1919; 43, 1217, 1921; vgl. auch Harned, Zeitschr. f. phys. Chem. 117, 1, 1925.

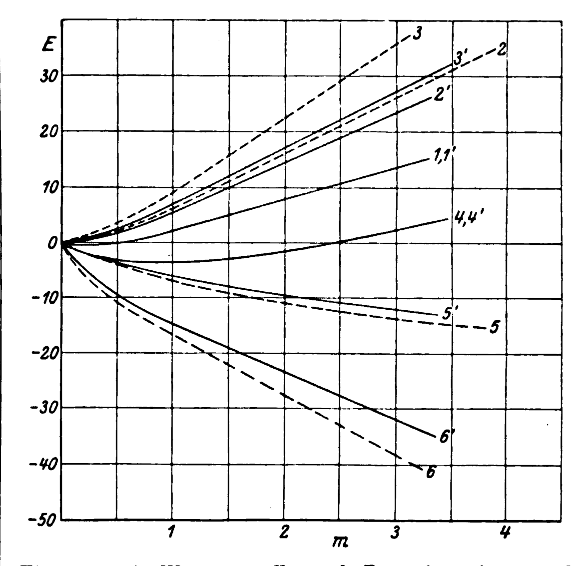


Fig. 15. Die Werte von E_H und E_{OH} einerseits gemäß den allgemeinen Gleichungen von Hückel, 1', 2', 3' usw., andererseits nach der Hypothese der unabhängigen Aktivitätskoeffizienten des gemeinsamen Ions, 1, 2, 3 usw., berechnet.

1, 1' $E_{H(KCl)}$, 2, 2' $E_{H(NaCl)}$, 3, 3' $E_{H(LiCl)}$, 4, 4' $E_{OH(KCl)}$, 5, 5' $E_{OH(NaCl)}$, 6, 6' $E_{OH(LiCl)}$.

XIII. Die Aktivitätskoeffizienten der Einzelionen der Alkalisulfate.

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$H_2/H_2SO_4(n_1),\ Me/SO_4(n_2)/\text{ges.}\,KCl/HgCl/Hg$$

und

$$H_2/MeOH(n_1),\ Me_2SO_4(n_2)/\text{ges.}\,KCl/HgCl/Hg$$

sind in bezug auf die Aktivität der H und OH-Ionen in den reinen Säure- bzw. Hydroxydlösungen durch folgende Gleichungen gegeben:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_H(s)}{\gamma_H(n_1)} + P_H, \qquad (60\text{a})$$

$$E_{OH} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{OH}(s)\, a_{H_2O}(n_1)}{\gamma_{OH}(u_1)\, a_{H_2O}(s)} + P_{OH}, \qquad (60\text{b})$$

Tabelle XXIII. Die Potentialänderungen der H, Me und Hg_2SO_4 Elektroden in Alkalisulfatlösungen.

n_2	E_H+P_H	$E_{OH}+P_{OH}$	E_4	P_H+P_{OH}	$E_{SO_4(H)}$	$E_{Me(OH)}$	$E_{SO_4(OH)}$
			A. Kaliumsulfatlösungen. 0,10n Reihe.				
0,10	— 0,0097	— 0,0009	— 0,0073	— 0,0033	0,0063	0,0126	0,0064
0,25	— 0,0192	— 0,0014	— 0,0147	— 0,0059	0,0110	0,0231	0,0109
0,50	— 0,0294	— 0,0015	— 0,0248	— 0,0061	0,0150	0,0332	0,0151
0,75	— 0,0362	— 0,0011	— 0,0311	— 0,0062	0,0180	0,0391	0,0181
1,00	— 0,0411	— 0,0007	— 0,0349	— 0,0069	0,0195	0,0438	0,0196
1,25	— 0,0448	— 0,0002	— 0,0386	— 0,0064	0,0207	0,0476	0,0207
			B. Natriumsulfatlösungen. 0,10n Reihe.				
0,10	— 0,0086	— 0,0015	— 0,0085	— 0,0016	0,0072	0,0132	0,0071
0,25	— 0,0177	— 0,0030	— 0,0171	— 0,0036	0,0117	0,0235	0,0117
0,50	— 0,0258	— 0,0048	— 0,0257	— 0,0049	0,0157	0,0335	0,0156
1,00	— 0,0339	— 0,0064	— 0,0366	— 0,0037	0,0189	0,0489	0,0190
2,00	— 0,0391	— 0,0075	— 0,0447	— 0,0019	0,0201	0,0638	0,0202
3,00	— 0,0415	— 0,0078	— 0,0480	— 0,0013	0,0200	0,0734	0,0201
4,00	— 0,0432	— 0,0080	— 0,0464	— 0,0048	0,0184	0,0801	0,0186
			C. Lithiumsulfatlösungen. 0,10n Reihe.				
0,10	— 0,0082	— 0,0024	— 0,0107	— 0,0000	0,0076	0,0138	0,0077
0,25	— 0,0167	— 0,0056	— 0,0207	— 0,0016	0,0130	0,0255	0,0130
0,50	— 0,0243	— 0,0091	— 0,0311	— 0,0023	0,0172	0,0375	0,0173
1,00	— 0,0302	— 0,0143	— 0,0425	— 0,0020	0,0199	0,0530	0,0199
2,00	— 0,0318	— 0,0224	— 0,0520	— 0,0022	0,0198	0,0725	0,0198
3,00	— 0,0310	— 0,0284	— 0,0587	— 0,0007	0,0202	0,0867	0,0203
4,00	— 0,0290	— 0,0330	— 0,0608	— 0,0012	0,0199	0,0971	0,0199

wo der Index „s" sich auf die Säure- und Salz- oder Hydroxyd-Salzlösung bezieht als Gegensatz zu den entsprechenden reinen Säure- und Hydroxydlösungen der Konzentration n_1. Die Flüssigkeitspotentialänderungen der Säure- zu den Säure-Salzlösungen ist mit P_H und die entsprechenden Potentiale der Hydroxydlösungen mit P_{OH} bezeichnet. Addition der Gleichungen (60a) und (60b) gibt:

$$E_4' = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_H(s)\gamma_{OH}(s)\, a_{H_2O}(n_1)}{\gamma_H(n_1)\gamma_{OH}(n_1)\, a_{H_2O}(s)} + P_H + P_{OH}. \quad (61)$$

Die Einführung der Werte von E_4 in Gleichung (46) gibt:

$$E_4' - E_4 = P_H + P_{OH}. \quad (62)$$

Wir können also die Summe, aber nicht die Einzelwerte der Änderungen der Flüssigkeitspotentiale berechnen. Es gibt keine Methode für die Bestimmung der Einzelwerte, aber wir können ziemlich sicher sein, daß sie für Lösungen nahe identischer Zusammensetzung gleiches Vorzeichen und dieselbe Größenordnung haben. Da die Methode der Messung von Ketten mit Flüssigkeitspotentialen an sich keine größere Genauigkeit besitzt, wollen wir darum P_H als gleich P_{OH} setzen. Die elektromotorischen Kräfte E_2 der Ketten:

$$Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4(n_1),$$
$$Me_2SO_4(n_2)/H_2/H_2SO_4(n_1)/Hg_2SO_4/Hg$$

geben die Summe der Änderungen der Potentiale der H- und Hg_2SO_4-Elektroden. Subtraktion der Werte von E_H in Gleichung (60a) gibt nach Korrektion für P_H die Werte von $E_{SO_4(H)}$. Die elektromotorischen Kräfte E_1 der Ketten:

$$H_2/MeOH(n_1),$$
$$Me_2SO_4(n_2)/Me_xHg/MeOH/(n_1)/H_2$$

geben nach Subtraktion der für P_{OH} korrigierten Werte von E_{OH} die Werte von $E_{Me(OH)}$. Die elektromotorischen Kräfte E_3 der Ketten:

$$Hg/Hg_2SO_4/Me_2SO_4(n_1+n_2)/$$
$$Me_xHg/Me_2SO_4(n_1)/Hg_2SO_4/Hg$$

geben schließlich nach Subtraktion der gemäß Gleichung (53) korrigierten Werte von $E_{Me(OH)}$ die Werte von $E_{SO_4(OH)}$. Eine Zusammenfassung der Messungen und Berechnungen für die 0,1n-Reihen gibt Tabelle XXIII. Die Werte von E_1, E_2, E_3 und die Korrektion für E_1 sind in Tabelle XXI zu finden. Die Konzentrationen aller Lösungen sind in Gewichtsnormalität gegeben. Die Messungen der 0,01 n-Reihen sind hier nicht behandelt, weil sie denen der 0,01 n-Reihen genau ähnlich sind und nichts Neues bringen.

Die schöne Übereinstimmung der Wertereihen von $E_{SO_4(H)}$ und $E_{SO_4(OH)}$ rührt nicht etwa da-

1) Die hier gegebenen Messungen von Åkerlöf sind bisher noch nicht publiziert und werden darum etwas ausführlicher behandelt.

Tabelle XXIV. Debye-Hückel-Konstanten einiger Elektrolyte in reinen Lösungen.

Elektrolyt	A	$a_z 10^8$	B	$\bar{\delta}$	δ_{i^+}	δ_{i^-}
KCl	0,784	3,38	0,017	3,2	3,2	3,2
$NaCl$	0,84	3,62	0,028	5,5	7,8	3,2
$LiCl$	0,84	3,62	0,0698	11,5	19,8	3,2
HCl	0,784	3,38	0,0805	11,8	20,4	3,2
KOH	0,777	3,35	0,0632	9,65	3,2	16,1
$NaOH$	0,660	2,87	0,050	6,45	7,8	5,1
$LiOH$	0,500	2,15	0,0215	2,2	19,8	— 15,4
$BaCl_2$	0,888	3,83	0,0285	7,14	15,0	3,2
$SrCl_2$	1,018	4,39	0,030	8,93	20,4	3,2
$CaCl_2$	1,008	4,35	0,060	14,61	37,4	3,2
K_2SO_4	0,662	2,85	— 0,014	— 3,6	3,2	— 17,2
Na_2SO_4	0,719	3,10	— 0,0053	— 1,4	7,8	— 19,7
Li_2SO_4	0,767	3,31	0,0087	2,1	19,8	— 33,3
H_2SO_4	0,40	1,72	0,031	2,4	20,4	— 33,4

her, daß die Messungen besonders genau ausgeführt waren, sondern ist darauf zurückzuführen, daß die Berechnungsmethode sie voneinander abhängig machten. Eine Schätzung der wahrscheinlichen Fehler für E_{SO_4} ist darum nicht möglich. Es ist von Harned[1]) wahrscheinlich gemacht worden, daß die Flüssigkeitspotentiale der Ketten mit $HgCl$-Hilfselektroden bei der Verwendung von Lösungen höherer Salzkonzentrationen sich nur wenig ändern. Die Größe der berechneten Summen dieser Potentiale zeigt geringe Variationen. Da sie aus fünf Messungen abgeleitet sind, ist aber eine sehr schöne Reihe nicht zu erwarten.

Die Werte von E_{SO_4} sind für alle drei Salze bei gegebener Konzentration einander nahe gleich. Da die Messungen für jedes Salz völlig unabhängig von denen mit Lösungen der zwei anderen Salze sind, muß also die Hypothese der unabhängigen Aktivitätskoeffizienten des gemeinsamen Ions für Alkalisulfalösungen den wahren Verhältnissen nahe kommen. Eine theoretische Berechnung von E_{SO_4} der drei Salze nach den allgemeinen Gleichungen von Hückel ist noch nicht durchführbar. Wir wissen nicht, wie wir bei der Auswahl der zu verwendenden Konstanten zu verfahren haben.

Fünfter Teil. Besprechung und Zusammenfassung der Messungen.

XIV. Besprechung der Messungen.

Um einen klaren Überblick der Resultate zu erhalten, scheint es uns am besten zu sein, erst eine Zusammenfassung der Debye-Hückel-Konstanten der behandelten Elektrolyte in reinen Lösungen zu geben.

1) Harned, Zeitschr. f. phys. Chem. 117, 1, 1925.

Messungen von Ketten mit Lösungen irgendeines der Elektrolyte, die in dieser Tabelle aufgenommen sind, zeigten eine sehr schöne Anpassung an die vereinfachte, allgemeine Gleichung von Hückel für den Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyten:

$$\log \gamma = - \frac{u \sqrt{\Sigma c_i z_i^2}}{1 + A \sqrt{\Sigma' c_i z_i^2}} + B \Sigma c_i z_i^2 - \log\left(1 + \frac{M_0}{1000} \Sigma' m_i\right) \quad (63)$$

wo u eine theoretische, A und B empirische Konstanten sind. M_0 ist das Molekulargewicht des Lösungsmittels, z_i Valenzzahl des Ions i, c und m die Konzentrationen in Mol pro Liter Lösung bzw. pro 1000 g Wasser. Die Analyse der empirischen B-Werte ergab aber, daß in vielen Fällen die Übereinstimmung mit der Theorie nur eine scheinbare war. Die Berechnung der δ-Werte der einzelnen Ionen ergab, unter der Annahme von Hückel, daß δ_K und δ_{Cl} gleich groß sind, für δ_{Li} und δ_H-Werte, die schon bei mäßigen Konzentrationen viel zu hoch sein müssen. Wie eine einfache Überlegung zeigt, sollte diese Anomalie teilweise verschwinden oder abnehmen, wenn wir δ_{Cl} vergrößern und δ_K gleich viel verkleinern. Wir fragen uns darum, ist die Annahme $\delta_K = \delta_{Cl}$ berechtigt? Nach den von Hückel gemachten Annahmen nimmt der Einfluß positiver oder negativer Ionen auf die D.K. des Lösungsmittels mit wachsendem Atomradius ab. Bromionen müssen unzweifelhaft einen größeren Radius als Chlorionen haben. Nach der Theorie hätten wir dann bei gegebener Konzentration höhere Aktivitätskoeffizienten für Chloride als Bromide zu erwarten. Tabelle XXV gibt einen Vergleich der Messungen mit HCl und HBr-

Tabelle XXV. Die Aktivitätskoeffizienten von HCl und HBr.

m	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50	0,75	1,00	1,50
HBr γ	0,924	0,860	0,814	0,793	0,786	0,792	0,821	0,864	0,977
HCl γ	0,924	0,860	0,814	0,783	0,768	0,762	0,788	0,823	0,924

Lösungen. Die letzteren Messungen sind von Livingston[1]) ausgeführt.

Die Aktivitätskoeffizienten für HBr sind schon bei mäßigen Konzentrationen höher als die für HCl. Die Messungen von Pearce und Hart[2]) mit KBr-Lösungen zeigen im Vergleich mit denen an KCl-Lösungen ganz ähnliche Resultate. Die Reihenfolge der δ-Werte der Halogenionen muß also umgekehrt zu der der Alkalimetallionen verlaufen. Um eine Erklärung zu finden, haben wir nach einer Verschiedenheit der Ladungsverteilung bei den positiven und negativen einfachen Ionen zu suchen. Bei der Bildung eines Alkalimetallions verliert das Metallion ein Elektron, die äußerste Elektronenschale nimmt Edelgaskonfiguration an und die Überschußladung ist in den Kern verlegt. Die Bildung der Halogenionen geschieht in ähnlicher Weise, aber die äußerste Elektronenschale nimmt ein Elektron auf, und die Ladung ist zu der Oberfläche des Ions verlegt. Wegen dieser Verschiedenheit bei der Bildung dieser Ionen muß der Einfluß der Halogenionen auf die D.K. des Lösungsmittels größer sein als für Metallionen desselben Edelgastypus, da die Wirkung der Überschußladung des Kernes der letzteren Ionen durch die verschiedenen Elektronenschalen abgeschirmt ist. Mit zunehmendem Ionenradius müssen die δ-Werte der Halogenionen zunehmen, wegen des abnehmenden Einflusses der Kernladung. Die Annahme von Hückel, daß $\delta_K = \delta_{Cl}$ sei, muß darum etwas unsicher sein. Es kann dies vielleicht der Fall sein, aber es ist in keiner Weise erwiesen.

Auch wenn wir für die Einzelionen der Elektrolyte durch geeignete Verschiebung δ-Werte einführen, die an sich etwas wahrscheinlicher sind, haben wir noch die Schwierigkeit, daß die konstante Summe in manchen Fällen viel zu groß ist. Nach der Annahme von Hückel sind die δ-Werte der Ionen spezifische Konstanten und unabhängig von der Konzentration, so lange das Volumen der Ionen und ihrer Sättigungssphären klein gegenüber dem Gesamtvolumen der Lösung ist. Bei wachsender Konzentration rücken die Sättigungssphären der Ionen einander näher und näher. Die individuelle polarisierende Wirkung eines Ions auf das Lösungsmittel wird durch einen wachsenden Einfluß des elektrischen Feldes anderer Ionen herabgesetzt und die Änderung der D.K. des Lösungsmittels wird in stetig wachsender Masse verlangsamt. Die Schwierigkeit der zu hohen δ-Werte als Einwand gegen die Theorie ist darum vielleicht nicht so bedenklich, wie es bei dem ersten Anblick scheinen könnte.

Die Analyse der B-Werte der Alkalihydroxyde, Alkalisulfate und Schwefelsäure gab für die Anionen δ-Werte, die besonders für das Hydroxylion Schwankungen von enormen Beträgen zeigte. Die acht Elektronenbahnen der äußersten Schale der Ionen der Alkalichloride und Erdalkalichloride sind alle gleich. Darum ist keine dieser Bahnen sozusagen bevorzugt und einfache Ionen können nicht größere Dipolmomente besitzen wie schon von Hückel gezeigt wurde. Es ist also unwahrscheinlich, daß die δ-Werte der Alkalimetallionen durch den Einfluß eines elektrischen Feldes schon bei mäßigen Konzentrationen große Änderungen erleiden können. Für die Deutung des Benehmens dieser Elektrolyte wurde darum der Starkeffekt des Feldes auf Hydroxyl- und Sulfationen in Betracht gezogen. Wegen der Symmetrie des Sulfations erscheinen aber große Schwankungen des δ_{SO}-Wertes dieses Ions etwas eigentümlich. Die Halbierung aller δ_{Me}-Werte gab wirklich nahe denselben δ_{SO_4}-Wert für alle drei Alkalisulfate und Schwefelsäure. Es muß aber bemerkt werden, daß eine geeignete Verschiebung der δ_{Me}-Werte durch Erhöhung des δ_{Cl}-Wertes etwa dasselbe Resultat liefern könnte. Änderungen der δ-Werte einfacher Ionen mit der Valenzzahl anderer anwesenden Ionen sind darum etwas unwahrscheinlich.

Wie wir eben gezeigt haben, begegneten wir schon bei der Berechnung unserer Messungen an Lösungen ziemlich einfacher Elektrolyte in reinen Lösungen bei höheren Konzentrationen großen Schwierigkeiten für eine widerspruchsfreie und einheitliche Deutung der Tatsachen. Als Gegensatz hierzu wollen wir die Messungen von Brönsted und La Mer[1]) an sehr verdünnten Lösungen erwähnen. Sie verwendeten sehr komplizierte Elektrolyte in gemischten Lösungen und es wurde „nachgewiesen, daß das von der Theo-

1) Livingston, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**. 45, 1925.
2) Pearce u. Hart, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2483, 1921.

1) Brönsted u. La Mer, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 555, 1924.



rie geforderte Grenzgesetz sowohl in seiner Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung als auch im theoretischen Zahlenkoeffizienten den Tatsachen entspricht" (Hückel).

Die Messungen der Ketten mit gemischten Lösungen von zwei Elektrolyten zeigen, daß der gemessene Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten durch folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt werden konnte:

$$\log \gamma_{MX} = \frac{u\sqrt{\Sigma c_i z_i^2}}{1 + A\sqrt{\Sigma c_i z_i^2}} + Bc_{MX} + B_1 c_1 - \\ - \frac{1}{\nu}\left[\nu_M \log\left(1 + \frac{M_0}{1000}\nu m_M\right) + \right. \\ \left. + \nu_X \log\left(1 + \frac{Me}{1000}\nu m_X\right)\right], \qquad (64)$$

wo B und B_1 charakteristische Konstanten der beiden Elektrolyte sind. Die Zahl der Ionen pro Mol des Elektrolytes MX ist mit ν bezeichnet. Eine der Konstanten B und B_1 wurde als gegeben angenommen, während die andere aus den Messungen abgeleitet wurde. Die Form dieser Gleichung stimmt genau mit der Form der Gleichung (63) überein. Geringe systematische Abweichungen von Gleichung (64) wurden nur für den Aktivitätskoeffizienten von H_2SO_4 in $H_2SO_4 - Me_2SO_4$ Lösungen gefunden. Bei der Verwendung der allgemeinen Gleichungen von Hückel und der für die reinen Elektrolyte berechneten Debye-Hückel-Konstanten wurde für den Aktivitätskoeffizienten von HCl in $HCl - MeCl$- und $HCl - MeCl_2$-Lösungen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung erhalten. Die Messungen an Ketten mit gemischten Lösungen anderer Elektrolyte ließen sich nur schwer mit der Theorie vergleichen. In einigen Fällen waren große Differenzen für die A-Werte vorhanden, aber dazu kam die Schwierigkeit, daß die δ-Werte der komplexen Ionen sehr wahrscheinlich mit wachsender Konzentration größere Änderungen erleiden.

XV. Zusammenfassung der Untersuchung.

Es wurde erst eine Übersicht der Meßmethoden gegeben. Eine Reihe möglicher Fehlerquellen und Verbesserungen der Apparatur wurden kurz erwähnt.

Dann wurden Kettenmessungen mit folgenden Elektrolyten behandelt: $HCl - MeCl, MeCl_2$, $HCl - MeCl_2$, $MeOH$, $MeOH - MeCl$, Me_2SO_4, H_2SO_4, $H_2SO_4 - Me_2SO_4$, $MeOH - Me_2SO_4$. Me entspricht Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium oder Barium. Alle Messungen sind bei 25°C ausgeführt.

Nach der Behandlung aller dieser Messungen wurde die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten des Wassers als Elektrolyt in $MeCl$ und Me_2SO_4-Lösungen gegeben.

Ein Versuch zur Bestimmung der individuellen Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen in $MeCl$- und Me_2SO_4-Lösungen ist kurz beschrieben.

Schließlich wurde eine Besprechung der Messungen gegeben.

Philadelphia, Pa, U. S. A., University of Pennsylvania.

(Eingegangen 23. März 1926.)

Zur Frage der Stabilität von Gasentladungen. II.

Von W. Dällenbach.

Zusammenfassung. Die in einer früheren Arbeit[1]) angegebenen, notwendigen und hinreichenden Bedingungen für Stabilität einer Gasentladung gegenüber kleinen Schwingungen werden verallgemeinert, indem die statische Charakteristik ersetzt wird durch den Ansatz der Simonschen Lichtbogentheorie, der die Trägheit der Stromleitung im Gas berücksichtigt. Es ist möglich, diese Trägheit durch eine einzige Zahl, eine Zeit, die Zeitkonstante der dämpfenden Wirkung zu kennzeichnen.

Die Interpretation von Versuchen von Penning[2]) zeigt, daß in einem dichten Edelgas (Neon mit 25 Proz. Helium bei einem Drucke von 13 mm Hg) die stabilisierende Wirkung der Induktivität der Gasstrecke völlig zu vernachlässigen ist gegenüber der stabilisierenden Wirkung durch die Trägheit. Die von Penning gemessenen Grenzneigungen der fallenden Stromspannungscharakteristik, bis zu denen eine stabile Entladung möglich war, lassen sich in befriedigender Weise aus den neuen Bedingungen berechnen.

Für Glimmentladung in unedlen und besonders in stark verdünnten Gasen dürfte der stabilisierende Einfluß der Induktivitäten nicht mehr zu vernachlässigen sein.

1. In einer Arbeit über die intermittierende Glimmentladung in Neon hat Penning[3]) die Kaufmannschen Bedingungen für Stabilität nicht bestätigt gefunden. Auch die von mir

1) Physik. Zeitschr. 27, 101, 1926; in der Folge abkürzend als I zitiert.

2) Über die intermittierende Glimmentladung in Neon. Physik. Zeitschr. 27, 187, 1926.

3) a. a. O. S. 194.

angegebenen Verallgemeinerungen[1]) sind auf seine Versuche nicht anwendbar. Penning macht darauf aufmerksam, daß das an Abweichungen von der statischen Charakteristik, also an der Trägheit der Stromleitung im Gas liegen könnte. Ohne auf die Besonderheiten des Mechanismus einzugehen, läßt sich die Trägheit berücksichtigen durch den phänomenologischen Ansatz der Simonschen Lichtbogentheorie. Bedeuten E die Spannung an der Gasstrecke und J den Entladestrom, so ist nach Simon der Widerstand

$$\frac{E}{J} = \varphi(S) \tag{1}$$

eine Funktion eines für den leitenden Zustand der Gasstrecke charakteristischen Parameters S, der beim Lichtbogen wesentlich mit der Temperatur der Kathode, bei der Glimmentladung mit der Anzahl ionisierter Teilchen in der Gasstrecke zu tun haben wird. Der Parameter S hängt nun seinerseits von der Energiezufuhr ab. Im statischen Falle wird $EJ = AS$ sein, wo A eine Konstante bedeutet, welche für die zur Aufrechterhaltung des leitenden Zustandes S notwendige Energiezufuhr maßgebend ist. Im dynamischen Falle wird ein momentaner Überschuß an Energiezufuhr eine Vermehrung von S zur Folge haben, so daß dann

$$EJ = AS + B\frac{dS}{dt} \tag{2}$$

zu setzen sein wird. B bedeutet eine weitere die Trägheit gegenüber Zustandsänderungen kennzeichnende Konstante. Für unsere Frage der Stabilität gegenüber kleinen Schwingungen interessieren uns nur kleine Abweichungen von der Gleichgewichtslage. An Stelle von E, J, S setzen wir daher $E + \Delta$, $J + i$, $S + s$, wo nun E, J, S unveränderliche Werte und Δ, i, s die veränderlichen Abweichungen von jenen bedeuten sollen. Aus (1) und (2) wird dann

$$\Delta = \varphi(S)i + J\frac{d\varphi}{dS}s, \tag{3}$$

$$J\Delta + Ei = As + B\frac{ds}{dt}. \tag{4}$$

Es ist möglich, in (3) die Funktion $\varphi(S)$ und ihre Ableitung $\frac{d\varphi}{dS}$ durch die unveränderlichen Werte E und J auszudrücken. Aus (1) und (2) folgt nämlich

$$\varphi(S) = \frac{E}{J} = \frac{E^2}{AS} \tag{5}$$

und daraus

$$\frac{d\varphi}{dS} = \frac{2E}{AS}\cdot\frac{dE}{dS} - \frac{E^2}{AS^2}. \tag{6}$$

Andererseits folgt aus (2) (stets mit $\frac{dS}{dt} = 0$) und der statischen Charakteristik, die in dem uns interessierenden kleinen Bereiche mit genügender Genauigkeit durch die gerade Linie

$$E_0 - E = \alpha J$$

der Neigung α wiedergegeben wird,

$$E_0 - E = \frac{\alpha AS}{E}.$$

Und hieraus durch Differentiation nach S

$$(2E - E_0)\frac{dE}{dS} + \alpha A = 0$$

oder

$$(E - \alpha J)\frac{dE}{dS} + \alpha A = 0.$$

Daraus $\frac{dE}{dS}$ und aus (2) $S = \frac{EJ}{A}$ in (6) eingesetzt, liefert

$$\frac{d\varphi}{dS} = \frac{A}{J^2}\frac{\alpha J + E}{\alpha J - E} \tag{7}$$

(5) und (7) in (3) eingesetzt, ergibt

$$\Delta = \frac{E}{J}i + \frac{A}{J}\frac{\alpha J + E}{\alpha J - E}s.$$

Aus dieser Gleichung und Gleichung (4) s eliminiert liefert schließlich als dynamischen Zusammenhang zwischen Δ und i

$$\Theta\frac{\alpha J - E}{2EJ}\frac{d}{dt}(J\Delta - Ei) = \Delta + \alpha i.$$

Darin bedeutet $\Theta = \frac{B}{A}$ eine die Trägheit berücksichtigende Zeit. Setzt man $\Theta = 0$, so folgt die alte statische Charakteristik $\Delta + \alpha i = 0$. Nennt man abkürzend $\frac{E}{J} = P$ und $M = \frac{2P}{\Theta(P - \alpha)}$ und in Übereinstimmung mit der früheren Mitteilung I die Abweichung des Entladestromes von seinem Werte bei Gleichgewicht i_e statt i, so tritt also im früheren Gleichungssystem an Stelle der statischen Charakteristik als dynamischer Zusammenhang die Differenzialgleichung

$$\frac{d}{dt}(\Delta - Pi_e) + M(\Delta + \alpha i_e) = 0. \tag{8}$$

$\frac{1}{M} = \frac{P - \alpha}{2P}\Theta$ ist ebenfalls eine Zeit und hat eine anschauliche Bedeutung. Würde nämlich, ausgehend von $i_e = 0$ zur Zeit $t = 0$ der Strom plötzlich erhöht auf $i_e = i_\infty = \text{const}$, so folgt aus (8) für den Verlauf der Spannungsabweichung Δ

$$\frac{d\Delta}{dt} + M(\Delta + \alpha i_\infty) = 0$$

1) I S. 103, Formeln (9) bis (12).

oder bei Berücksichtigung der Grenzbedingung $\Delta = 0$ für $t = 0$

$$\Delta = -\alpha i_\infty (1 - e^{-Mt}).$$

$\frac{1}{M}$ ist also die Zeitkonstante der dämpfenden Wirkung, die Zeit, in welcher die Spannungsänderung Δ um den $e$ten Teil ihres Endwertes $\Delta_\infty = -\alpha i_\infty$ fällt.

Die weiteren aus dem Induktionsgesetz und der Kontinuitätsgleichung der elektrischen Strömung folgenden, zusammen mit (8) für eine vollständige Beschreibung eines Ausgleichsvorganges in dem Leiterkreise mit Gasstrecke notwendigen und hinreichenden Beziehungen bleiben unverändert und können von der früheren Mitteilung übernommen werden. Es sind das in I S. 102 die Gleichungen (1) bis (4), wobei in (3) wieder E_0 wegzulassen ist. Wird dann wie früher in diesen Gleichungen der Verschiebungsstrom i_v eliminiert, so tritt an Stelle der Gleichungen (6), (7), (8) in I S. 103 das neue System von vier Differenzialgleichungen

$$\frac{dq}{dt} - i_a + i_e = 0, \tag{9}$$

$$\frac{di_a}{dt} + \frac{L_e - L_v}{NC} q + \frac{R}{N}(\lambda_e - \lambda_v) i_a - \frac{1}{N}\left[L_e - L_v - (\lambda_e - \lambda_v)\right]\Delta = 0, \tag{10}$$

$$\frac{di_e}{dt} - \frac{L_a + L_v}{NC} q - \frac{R}{N}\lambda_v i_a + \frac{1}{N}(L_a + L_v - \lambda_v)\Delta = 0, \tag{11}$$

$$\frac{d\Delta}{dt} - \frac{P(L_a + L_v)}{NC} q - \frac{PR}{N}\lambda_v i_a + M\alpha i_e + \left[\frac{P}{N}(L_a + L_v - \lambda_v) + M\right]\Delta = 0, \tag{12}$$

mit der charakteristischen Gleichung

$$D = \begin{vmatrix} r & -1 & 1 & 0 \\ \frac{L_e - L_v}{CN} & r + \frac{R}{N}(\lambda_e - \lambda_v) & 0 & -\frac{1}{N}[L_e - L_v - (\lambda_e - \lambda_v)] \\ -\frac{L_a + L_v}{CN} & -\frac{R}{N}\lambda_v & r & \frac{1}{N}(L_a + L_v - \lambda_v) \\ -\frac{P(L_a + L_v)}{CN} & -\frac{PR}{N}\lambda_v & M\alpha & r + \frac{P}{N}(L_a + L_v - \lambda_v) + M \end{vmatrix} = 0. \tag{13}$$

Hierin ist wieder für $\lambda_e(L_a + L_v) - \lambda_v(L_a + L_e)$ abkürzend N gesetzt. Geordnet nach Potenzen von r ergibt sich eine biquadratische Gleichung

$$a_0 r^4 + a_1 r^3 + a_2 r^2 + a_3 r + a_4 = 0$$

mit den Koeffizienten

$$\left.\begin{aligned} a_0 &= 1, \\ a_1 &= \frac{1}{N}\left[PL_a + (\lambda_e - \lambda_v)R + P(L_v - \lambda_v) + MN\right], \\ a_2 &= \frac{1}{NC}\left[(1 - M\alpha C)L_a + C\{P + M(\lambda_e - \lambda_v)\}R + L_e - M\alpha C(L_v - \lambda_v)\right], \\ a_3 &= \frac{1}{NC}\left[ML_a + (1 - M\alpha C)R + ML_e\right], \\ a_4 &= \frac{R - \alpha}{NC}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Stabilität besteht nun immer dann und nur dann, wenn sämtliche Wurzeln dieser Gleichungen negative Realteile haben. Die notwendigen und hinreichenden Bedingungen dafür sind von Hurwitz[1]) ganz allgemein für eine Gleichung $n$ten Grades angegeben worden. Im Falle der biquadratischen Gleichung müssen die folgenden vier Determinanten der Koeffizienten positiv sein

$$\Delta_1 = a_1; \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} a_1 & a_3 \\ a_0 & a_2 \end{vmatrix}; \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} a_1 & a_3 & 0 \\ a_0 & a_2 & a_4 \\ 0 & a_1 & a_3 \end{vmatrix}; \quad \Delta_4 = \begin{vmatrix} a_1 & a_3 & 0 & 0 \\ a_0 & a_2 & a_4 & 0 \\ 0 & a_1 & a_3 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 & a_4 \end{vmatrix} \tag{15}$$

1) Math. Ann. **46**, 273, 1895.

Das führt zu den vier Ungleichungen

$$a_1 > 0, \tag{16}$$

$$a_1 a_2 - a_3 > 0, \tag{17}$$

$$(a_1 a_2 - a_3) a_3 - a_1^2 a_4 > 0, \tag{18}$$

$$a_4 > 0, \tag{19}$$

wobei die Gleichung (17) durch die einfachere $a_3 > 0$ ersetzt werden kann, denn Gleichung (17) ist eine Folge von $a_3 > 0$, falls die übrigen drei Ungleichungen (16), (18), (19) erfüllt sind. Aus Gleichung (17) folgt dann, daß auch $a_2 > 0$ sein muß, d. h. im Falle der Stabilität sind sämtliche Koeffizienten der biquadratischen Gleichung positiv.

2. Es soll noch die Schaltung diskutiert werden, bei der eine im Gebiete des Sättigungsstromes betriebene Glühkathodenröhre die Abwanderung von Schwingungsenergie in den äußeren Kreis verunmöglicht. Wie erhalten diesen Fall, wenn wir in (14), den Ausdrücken für die Koeffizienten, $R = \infty$ oder auch — was im Ergebnis dasselbe ist — $L_a = \infty$ setzen. Die biquadratische, charakteristische Gleichung degeneriert dann zu der kubischen

$$\left.\begin{array}{l} r^3 + \left[\frac{P}{\lambda_e - \lambda_v} + M\right] r^2 + \frac{1 - M\alpha C}{C(\lambda_e - \lambda_v)} r \\ \quad + \frac{M}{C(\lambda_e - \lambda_v)} = 0 \end{array}\right\} \tag{20}$$

und deren Wurzeln haben negative Realteile, wenn die Koeffizienten

$$a = \frac{P}{\lambda_e - \lambda_v} + M; \; b = \frac{1 - M\alpha C}{C(\lambda_e - \lambda_v)};$$

$$c = \frac{M}{C(\lambda_e - \lambda_v)}$$

positiv sind und außerdem noch die Beziehung $ab > c$ erfüllt ist. Da stets $\lambda_e > \lambda_v$ ist, hat $c > 0$ nach der Bedeutung von M

$$\alpha < P \tag{21}$$

zur Folge, d. h. zieht man im Stromspannungsdiagramm vom Zustandspunkte $[E, J]$ die Lote auf die Koordinatenachsen, so ist Stabilität nur solange möglich, als die Verbindungslinie der Fußpunkte dieser Lote steiler verläuft wie die Tangente an die Charakteristik in dem betreffenden Zustandspunkte, eine Bedingung, die jedenfalls für genügend kleine Werte $\alpha > 0$ stets erfüllt ist. Mit $\alpha < P$ ist auch $a > 0$ erfüllt. Dagegen verlangen $b > 0$, daß $\alpha < \frac{1}{MC}$ bleibe und $ab > c$, daß

$$\left(\frac{P}{\lambda_e - \lambda_v} + M\right)(1 - M\alpha C) > M$$

oder

$$\alpha < \frac{1}{1 - \frac{M(\lambda_e - \lambda_v)}{P}} \cdot \frac{1}{MC} \tag{22}$$

sei.

Diese Bedingung ist schärfer als $\alpha < \frac{1}{MC}$. Es muß daher für Stabilität außer ihr nur noch $\alpha < P$ verlangt werden. Wäre die Gasentladung trägheitslos, also $\Theta = 0$ und $M = \infty$, so müßte $\alpha < 0$ bleiben und in Übereinstimmung mit dem in der früheren Mitteilung I, S. 106 ausgesprochenen Resultat wären infolge der die Dämpfung verhindernden, in Serie mit der Gasstrecke geschalteten Glühkathodenröhre überhaupt keine stabilen Meßpunkte auf fallender Charakteristik möglich. In den Fällen, wo die Bedingung (22) die Stabilitätsgrenze α_x bestimmt, während $\alpha_x < P$ noch erfüllt bleibt, läßt sich aus

$$\alpha_x = \frac{1}{1 - \frac{M(\lambda_e - \lambda_v)}{P}} \cdot \frac{1}{MC}$$

die Zeit Θ, welche die Trägheit mißt, berechnen. Durch Auflösen nach M und Einsetzen des Ausdrucks für M folgt nämlich

$$\Theta = \frac{\alpha_x C P}{P - \alpha_x}\left[1 + \sqrt{1 - \frac{4(\lambda_e - \lambda_v)}{\alpha_x C P}}\right]. \tag{23}$$

Penning[1]) beschreibt die Aufnahme der Gleichstromcharakteristik an einer Glimmstromröhre mit einer Füllung von Neon plus 25 Proz. Helium und bei einem Drucke von 13 mm Hg. Die Schaltung, die er dabei verwendet, stimmt überein mit dem Spezialfall, den wir soeben berechnet haben. Beginnend bei kleinen Stromwerten fällt die Charakteristik der kontinuierlichen Entladung vom Funkenpotential bei $J = 0$ zunächst allmählich, dann immer steiler ab und erreicht die erste Grenzneigung α_1, von welcher an bis zu der einem größeren Stromwerte entsprechenden zweiten Grenzneigung $\alpha_2 < \alpha_1$ eine kontinuierliche Entladung nicht mehr möglich ist. Nach diesem eingeschalteten Stromgebiet intermittierender Entladung läßt sich die Charakteristik der kontinuierlichen Entladung wieder verfolgen bis in die Gegend des sehr flach verlaufenden Minimums (normales Kathodengefälle) und selbstverständlich auch darüber hinaus ins Gebiet des ansteigenden Astes. Die Fig. 9 bei Penning zeigt, daß im ganzen stabilen Gebiete der Charakteristik, inklusive die zwei Grenzpunkte, welche stabiles von labilem Gebiete trennen, die Bedingung $\alpha < P$ erfüllt bleibt. Wenn die hier vorgetragene Theorie

1) a. a. O. S. 194, insbesondere Fig. 9.

zutrifft, so muß sich die die Trägheit kennzeichnende Zeit aus Formel (23) berechnen lassen. Die Röhrenkapazität wird angegeben zu

$$C = 35 \text{ cm} = 3{,}9 \times 10^{-11} \text{ Farad.}$$

Der Elektrodendurchmesser betrug 28 mm und der Abstand Anode—Kathode 10 mm. Die Induktivität $(\lambda_e - \lambda_v)$ läßt sich danach auf 10^{-9} Henry schätzen. Brieflicher Mitteilung von Herrn Penning verdanke ich die folgenden Daten der Grenzpunkte

$$P_1 = 14{,}1 \times 10^6 \text{ Ohm} \qquad P_2 = 4{,}9 \times 10^6 \text{ Ohm}$$
$$\alpha_1 = 3{,}6 \times 10^6 \text{ „} \qquad \alpha_2 = 1{,}0 \times 10^6 \text{ „}$$

Es ist daher der Faktor $\frac{4(\lambda_e - \lambda_v)}{\alpha C P}$ von der Größe 10^{-10} und folglich völlig zu vernachlässigen gegenüber der Einheit, so daß der Ausdruck für Θ sich vereinfacht zu

$$\Theta = \frac{2\alpha C P}{P - \alpha}. \qquad (24)$$

Die Werte von C, α_1, P_1 bzw. α_2, P_2 eingesetzt, liefert

$$\Theta_1 = 3{,}8 \times 10^{-4} \text{ sec}, \qquad \Theta_2 = 1{,}0 \times 10^{-4} \text{ sec.}$$

Diese Zeiten stimmen in der Größenordnung überein mit den von Penning gemessenen Abklingungszeiten des Stromes bei direkter Entladung eines Kondensators über die Röhre[1]). Sie stimmen größenordnungsweise auch überein mit der Zeit, die ein positives Ion benötigt, den Weg von der Anode bis zur Kathode zu durchlaufen; denn schätzt man die Beweglichkeit eines positiven Ions in dem Neon-Helium-Gemisch bei 760 mm Hg zu $k = 3$ cm/sec Volt, so wird die Strecke von 1 cm bei einem Drucke von 13 mm Hg und einer Spannungsdifferenz von 200 Volt durchlaufen in einer Zeit

$$t = \frac{1}{k \cdot \frac{760}{13} \cdot 200} = 0{,}3 \times 10^{-4} \text{ sec.}$$

Daß die Zeit Θ_1 größer ausfällt als Θ_2, könnte damit zusammenhängen, daß bei der kleineren Stromstärke das Spannungsgefälle gleichmäßiger über den Plattenabstand sich verteilt, während bei der größeren Stromstärke bereits mit einer Konzentration des Spannungsgefälles auf eine schmälere, der Kathode anliegende Zone zu rechnen ist.

Man scheint also schließen zu dürfen, daß bei Glimmentladung in dem relativ dichten Edelgasgemisch von 13 mm Hg die stabilisierende Wirkung ausschließlich der Ionenträgheit zuzuschreiben ist und daß der Einfluß der Eigeninduktivitäten der Gasstrecke im Vergleich dazu völlig zurücktritt.

In unedlen Gasen und bei niedrigen Gasdrucken unterhalb 0,1 mm Hg, wo die Weglängen, nach denen positive Ionen, bzw. Elektronen unelastische Zusammenstöße erleiden, nicht mehr größenordnungsweise voneinander abweichen, wie in Edelgasen von 10 und mehr mm Hg Druck, ist ein extremes Überwiegen der Trägheit gegenüber den Induktivitäten in ihrem Einfluß auf die Stabilität der Entladung nicht zu erwarten.

(Eingegangen 15. Mai 1926.)

1) a. a. O. S. 190. Fig. 3 und 4.

Ein neues Verfahren zur Herstellung durchsichtiger, frei ausgespannter Metallhäutchen.

Von Karl Lauch u. Walter Ruppert.

Vor einiger Zeit erschien in verschiedenen Fachzeitschriften ein Artikel: „Die Ultramembran" von Dr. K. Müller an der Phys. Techn. Reichsanstalt, in welchem ein Verfahren zur Herstellung dünnster, frei ausgespannter Metallhäutchen beschrieben wurde. Bei diesem Verfahren wird auf einer Kupferfolie das gewünschte Metall elektrolytisch niedergeschlagen, und dieses wiederum galvanisch mit einer Kupferschicht überzogen. Hierauf wird durch Wegätzen des beiderseitigen Kupferüberzuges mit Säuren die Metallschicht freigelegt. Auf diese Weise konnten nach Beherrschung äußerst schwieriger manueller Kunstgriffe Metallhäutchen teilweise bis zu der geringen Dicke von 10 $\mu\mu$ erzielt werden.

Den Verfassern ist im Physikalischen Institut der Universität Leipzig die Auffindung einer neuen, einfacheren Methode gelungen, die sich, da sie nicht mit ätzenden Säuren arbeitet, auf alle Metalle ausdehnen läßt, und die vor allem im kürzester Zeit — ca. 2—3 Std. — die Herstellung noch dünnerer Schichten als bisher gestattet.

Mittels Kathodenzerstäubung wird auf hochglanzpolierte Steinsalzkristallplatten das betreffende Metall niedergeschlagen und dann der Kristall in Wasser weggelöst.

Im besonderen ist der Herstellungsvorgang folgender: Der zentrale Teil einer Kristallfläche wird so mit einem runden Glasblättchen bedeckt, daß der äußere Teil der Fläche frei bleibt, und dieser zunächst mit einer dicken, undurchsichtigen Metallschicht bestäubt. Nun wird das Glasblättchen magnetisch entfernt und auf dem nunmehr bloßgelegten Teil der Kristallplatte die Nutzschicht in gewünschter

Dicke niedergeschlagen. Nach der Herausnahme aus dem Zerstäubungsgefäß wird die Kristallplatte mit ihrer bestäubten Fläche auf eine durchbohrte Metallscheibe mit einem besonderen, das Metall nicht angreifenden Kittmittel so aufgekittet, daß die Nutzschicht mit dem ringförmigen, dickeren Rand über das Loch der Metallscheibe zu liegen kommt (Fig. 1). Man bringt nunmehr die Metallplatte mit dem aufgekitteten Kristall in ein Gefäß, durch welches

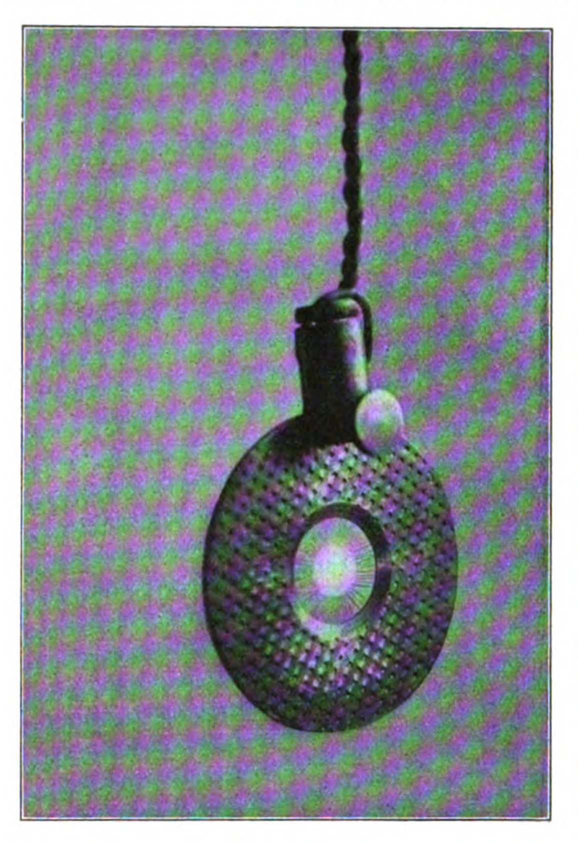


Fig. 1.

Wasser langsam und wirbelfrei hindurchströmt, wodurch der Kristall stetig aufgelöst wird und lediglich die Schicht an der Metallplatte haften bleibt. Das Metallhäutchen wird hiernach bis zur größten Reinheit ausgewaschen und darauf das Lösungsmittel abgelassen.

Der dicke Rand, der durch kein anderes Verfahren erreicht werden kann, hat einmal den Zweck, als Rahmen der Nutzschicht eine größere Festigkeit zu verleihen, andererseits ist er zum beschädigungsfreien Aufkitten und Ausspannen der Schicht erforderlich.

Die auf diese Weise erhaltenen Häutchen sind außerordentlich widerstandsfähig und höchst elastisch. Silberschichten von etwa 30 $\mu\mu$ Dicke werden durch starkes Anblasen mit dem Munde in laut hörbare, lebhafte Schwingungen versetzt, ohne daß ein Zerreißen eintritt. Vorläufige Druckmessungen an einer 30 $\mu\mu$ Silberschicht von 6 mm Durchmesser zeigten, daß solche Schichten einen absoluten Druck von 8 mm Quecksilber auszuhalten vermögen. Für optische Untersuchungen, bei denen völlig eben ausgespannte Flächen erforderlich sind, können die Schichten auf zweierlei Art gestrafft werden. Einmal dadurch, daß um das Loch der Metall-

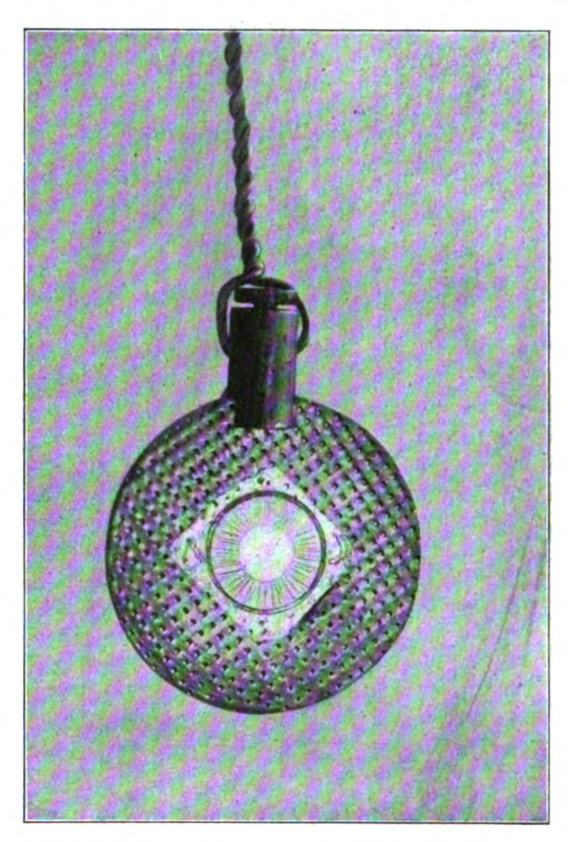


Fig. 2.

platte konzentrisch eine rillenförmige Vertiefung eingedreht ist, in welche sich beim Trocknen der dicke Rand der Schicht einzieht, wobei er durch Ausbildung radialer Falten gleichmäßig die Nutzschicht spannt (Fig. 2). Ein anderer Weg ist der, daß eine auf einer ohne Rille versehenen Metallplatte befindliche Nutzschicht, die nach dem Trocknen faltig war, durch die aus der Fig. 3a u. b ersichtliche Spannvorrichtung gestrafft wird. Ein Hohlkonus drückt hierbei elastisch gegen den überstehenden dicken Rand und spannt hierdurch ebenfalls durch Ausbildung radialer Falten die Schicht.

Mit diesem Verfahren wurden völlig gleichmäßige, löcherfreie und hochglänzende Metallfolien bis zu der außerordentlich geringen

Dicke von ca. 5 $\mu\mu$ hergestellt. Bei 5 $\mu\mu$ Schichten war der Nutzschichtdurchmesser 5 mm, bei 10 $\mu\mu$ Schichten 8 mm. Dickere von ca. 40—50 $\mu\mu$ konnten von den bisher untersuchten Metallen Silber, Gold, Platin, Nickel und Kupfer im Durchmesser von 3—4 cm gewonnen werden. Flächen über 5 cm waren vorläufig mangels geeigneter Kristallflächen nicht zu erzielen, jedoch dürften ausgedehntere Folien auf Grund der bisherigen Erfahrungen und Resultate auch weiter keine Schwierigkeiten bieten.

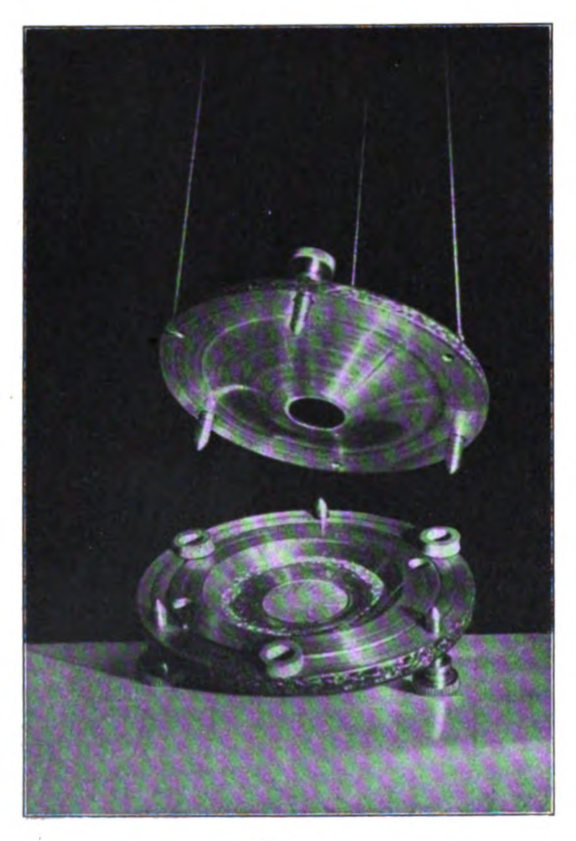


Fig. 3a.

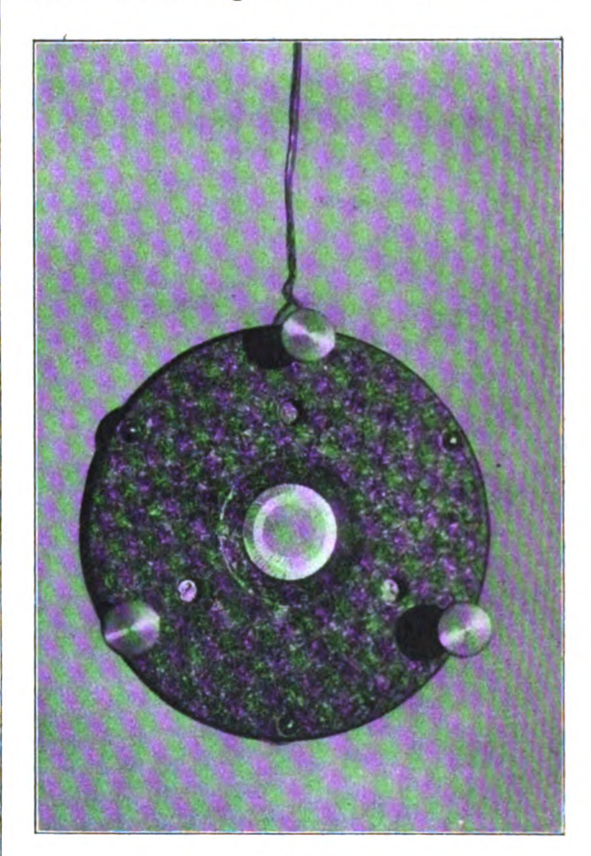


Fig. 3b.

Die Dickenmessungen wurden dadurch ausgeführt, daß die Intensität des durch die Schicht hindurchgegangenen Lichtes verglichen wurde mit der Intensität des durch Metallkeile hindurchgehenden Lichtes. Die Metallkeile waren durch Kathodenzerstäubung auf Glas niedergeschlagen und ihre variable Dicke nach der Wiener'schen Interferenzmethode (*Ag* und *Cu*) bestimmt worden.

Ultramikroskopische Vergleichsuntersuchungen mit chemisch auf Glas niedergeschlagenen Schichten zeigten, daß die mittels Kathodenzerstäubung gewonnenen Metallhäutchen ein bedeutend feineres Gefüge aufweisen als chemische Niederschläge. Im Metallglanz sowie in der Durchgangsfarbe unterscheiden sich die frei ausgespannten Häutchen in nichts von den auf Glas erzeugten Schichten.

Hinzugefügt mag noch werden, daß für technische Zwecke, wo es nicht auf reinsten Hochglanz der Schichten ankommt, an Stelle der Kristalle auch hartgepreßte Platten aus pulverisierten Salzen zur Herstellung derartiger Folien Verwendung finden können.

Wissenschaftlich sind diese ausgespannten Metallhäutchen wichtig für die Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften dünnster Metallschichten. Untersuchungen dieser Art an Folien der verschiedensten Metalle sollen von den Verfassern in nächster Zeit in Angriff genommen werden.

Den Verfassern sei es auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Wiener für die Gewährung der nötigen Mittel bestens zu danken, ebenso Herrn Prof. Dr. Rinne, Dir. des Min. Institutes der Univ. Leipzig, für die liebenswürdige Überlassung geeigneter Kristalle, sowie Herrn cand. phys. P. Hentzschel für liebenswürdige Herstellung der Photographien.

(Eingegangen 25. Mai 1926.)

Bemerkung über Sprünge in der Ohrempfindlichkeit.

Von E. Waetzmann.

Während nach älteren Messungen die Empfindlichkeitskurve des Ohres glatt verläuft und nur ein Maximum in der Gegend von 2000 bis 4000 Hertz zeigt, soll sie nach Untersuchungen von Minton[1]), Fletcher u. Wegel[2]) und Kranz[3]) mehrere mehr oder weniger scharf ausgeprägte Maxima oder auch Minima besitzen. Allerdings bekommt man bei Durchsicht der betreffenden Arbeiten nicht den Eindruck, daß schon das letzte Wort auch nur in bezug auf die Tatsachenfrage gesprochen ist. Bei einer kurzen Erwähnung der Resultate der genannten Forscher habe ich früher gesagt[4]: „Neue Versuche von Lewschin[5]), diese angeblichen Sprünge der Empfindlichkeit auf den unsymmetrischen Bau des Trommelfells zurückzuführen, sind nicht überzeugend". Herr Lewschin hatte die Freundlichkeit, mir hierzu zu schreiben, daß diese Bemerkung zu einer mißverständlichen Auffassung über den Hauptinhalt seiner Arbeit führe. Dieser bestehe darin, daß gegenüber ebenen Membranen „die Krümmung des Trommelfells eine gleichmäßigere Wahrnehmbarkeit der verschiedenen Tonhöhen begünstigt".

Im Rahmen meiner Auseinandersetzung war dieses an sich sehr interessante Ergebnis aber unerheblich. Vielmehr hatte ich nur zu diskutieren, ob die Resultate Lewschins wirklich, wie er angibt, erlauben, „die scharfen Schwankungen der Gehörempfindlichkeit, welche von Minton und Kranz in dem Intervall 100 bis 5000 Schwingungen pro Sek. beobachtet wurden, fast völlig dem Trommelfell zuzuschreiben". Und in dieser Hinsicht sind seine Resultate meiner Ansicht nach eben nicht überzeugend.

Der Kürze halber möchte ich nicht auf die Frage eingehen, ob und inwieweit Versuche an so einfachen Modellen, wie sie Lewschin benutzt hat, überhaupt Rückschlüsse auf die komplizierten Schwingungsvorgänge in dem Schalleitungsapparat des Ohres gestatten, möchte mich auch nicht mit Einzelheiten der Lewschinschen Arbeit beschäftigen. Vielmehr will ich nur auf zweierlei hinweisen: Erstens werden für sogenannte normale Ohren nicht nur abrupte Maxima der Schallempfindlichkeit als vorhanden angegeben, sondern auch diskrete Ausfallstellen. Eine überzeugende Deutung der Sprünge der Empfindlichkeit müßte aber nicht nur die Maxima erklären (nach Lewschin Eigenperioden des Trommelfells), sondern ebenso die Ausfallstellen. Selbst wenn weitere Versuche ergeben sollten, daß „wirklich normale" Ohren keine Ausfallstellen besitzen, bliebe noch folgende Schwierigkeit: Maxima der Empfindlichkeit sollen sich schon bei verhältnismäßig tiefen Tönen, z. B. in der Gegend von 500 Hertz, finden. Ich habe aber in dem gleichen Zusammenhang, in dem ich die Lewschinsche Arbeit erwähnte, darauf hingewiesen, daß O. Frank[1]) und Broemser am Leichenohr für den gesamten Schalleitenden Apparat eine deutliche Eigenperiode von etwa 1200 Hertz gefunden haben, und zwar war diese Eigenperiode durchweg die tiefste und bei weitem vorherrschende. Eine Berechnung der Grundschwingung des schalleitenden Apparates aus seinen elastischen Konstanten führte zu „außerordentlich guter" Übereinstimmung mit den direkt beobachteten Werten. Falls sich die bisherigen Resultate von Frank und Broemser weiterhin bestätigen, ist es also nicht möglich, abrupte Maxima der Empfindlichkeit, die unterhalb von 1200 Hertz liegen, auf Eigenperioden des Trommelfells zurückzuführen. Ich habe selbst ausdrücklich betont, daß die Resonanzverhältnisse im Ohr zur Deutung seiner Empfindlichkeitskurve herangezogen werden sollen, kann aber dahin zielende Versuche nicht für überzeugend halten, solange die erwähnten — und manche andere — Schwierigkeiten nicht geklärt sind.

1) J. P. Minton, Phys. Rev. (2) **19**, 80, 1922.
2) H. Fletcher u. R. L. Wegel, Phys. Rev. (2) **19**, 553, 1922.
3) F. W. Kranz, Phys. Rev. (2) **21**, 573, 1923; **22**, 66, 1923.
4) E. Waetzmann, diese Zeitschr. **26**, 740, 1925.
5) W. L. Lewschin, Zeitschr. f. Phys. **33**, 155, 1925.

1) O. Frank, Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wiss. Math.-phys. Kl. S. 11, 1923.

Breslau, Physikalisches Institut, Mai 1926.

(Eingegangen 7. Juni 1926.)

Über den Mechanismus der elektrischen Leitung in Metallen.

Von N. S. Nasarow.

1. Im Grundprinzip der neuesten Theorien über metallische Elektrizitätsleitung liegt die Vorstellung von dem Übergange der Valenzelektronen von Atom zu Atom[1]). In den reinen Metallen, wo die einzelnen Atome sich in nichts voneinander unterscheiden, bilden die Valenzelektronen diejenigen Verbindungen, durch welche die einzelnen Teilchen zu einem Ganzen vereinigt werden. Infolge der Ausdehnung der äußeren Umlaufskreise der Elektronen und infolge ihrer Präzessionsbewegung gelangen die Valenzelektronen auf ihrem Wege in den Wir-

1) K. Höjendahl, Phil. Mag. 1924, Vol. 48, Nr. 284; J. Frenkel, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **56**, Heft 5—6, 1924.



kungskreis des Kernes eines benachbarten Atoms. Bei einem genügend ausgedehnten Umlaufskreise kann diese Wirkung sich so stark erweisen, daß das Elektron zum Begleiter des neuen Atoms wird und an seine Stelle ein Elektron der benachbarten Atome tritt. Nachdem es um den neuen Kern eine oder mehrere Umdrehungen gemacht hat, geht das Elektron zu einem anderen Atom usw. von Atom zu Atom, wobei es im Metalle zickzackförmige Wege beschreibt. Die Kohäsionskräfte sind bei den Metallen auf diese Weise vorübergehenden Charakters und machen sich nun so lange geltend, als das Elektron sich im Wirkungskreise zweier Kerne befindet. In den Wanderungen der Elektronen von Atom zu Atom sieht man gerade die Ursache für die metallische Elektrizitätsleitung. Man nimmt an, daß bei Atomen mit sehr ausgedehnten Umlaufskreisen der Valenzelektronen, wie solche z. B. die Umlaufskreise der Elemente der ersten Gruppe des periodischen Systems sind, das Elektron nicht mehr als eine Umdrehung um den Kern machen könne. Mit Verminderung der Exzentrizität der Umlaufskreise werden die Übergänge immer schwieriger, und erst nach mehreren Umdrehungen des Elektrons um den Kern können günstige Bedingungen für den Übergang eintreten. Derartige Bedingungen können z. B. durch das Zusammenfallen der Achsen zweier benachbarten Umlaufskreise unter dem Einfluß der Präzession geschaffen werden, so daß das Aphelium des einen und das Perihelium des anderen einander genügend nahe sind. Abhängig von der Leichtigkeit des Überganges der Elektronen ist die größere oder geringere Leitungsfähigkeit der Metalle. Wo kein Übergang der Elektronen stattfindet, und wo die Kohäsionskräfte von sich aus die Kräfte der elektrostatischen Attraktion zwischen den verschiedennamigen Ionen bilden, da kann auch von einer metallischen Leitung nicht die Rede sein.

2. Zur Erklärung der metallischen Elektrizitätsleitung genügt das Vorhandensein beweglicher Elektronen allein noch nicht, sondern es muß noch die Möglichkeit zugegeben werden, daß genannte Elektronen die Fähigkeit besitzen, die elektrische Energie zu absorbieren. Angenommen, irgendein Metall käme in Berührung mit der Quelle einer elektrischen Spannung. Unter dem Einflusse des elektrischen Feldes absorbieren die valenten Elektronen eine gewisse Menge an Energie, deren Bedeutung von der Größe des Potentials am Aufenthaltsorte des Atoms abhängig ist. Infolge der beständigen Übergänge der Elektronen von Atom zu Atom gehen die „angeregten" Elektronen zu anderen Atomen über, während ihre Plätze von den „nichtangeregten" eingenommen werden, so daß auf diese Weise neue Mengen von Energie absorbiert werden. Das wird so lange geschehen, bis alle Atome des Leiters in „angeregten" Zustand geraten sind, dessen Grad von der Größe des Potentials der Spannungsquelle abhängig ist. Darauf hört die Absorption von Energie auf, der Leiter erweist sich als elektrisiert und zwischen ihm und der Quelle des Feldes ist das Gleichgewicht hergestellt. Um das Erscheinen des Stromes zu bewirken, muß man den Leiter unendlich groß nehmen, oder einen derartigen Mechanismus schaffen, der das Gleichgewicht beständig stört. Als ein solcher Mechanismus erweist sich nun die zweite Quelle der elektrischen Spannung, die an den Leiter angesetzt wird und ein vom ersten verschiedenes Potential besitzt.

3. Die angenäherte Energiemenge, welche man durch den Leiter übertragen, und die Maximalkraft des Stromes, welche man bei Fehlen von Widerstand erhalten könnte, kann man auf folgende Weise berechnen: Wie aus der Theorie des Starkeffekts bekannt ist, absorbieren wasserstoffähnliche Atome unter Einfluß des elektrischen Feldes an Energie

$$W = \frac{3\, h^2 F\, n_1 n_2}{8\, \pi^2\, m\, e\, Z}\ {}^{1)},$$

wobei h die Plancksche Konstante, F die Spannung des Feldes, m die Masse des Elektrons, e seine Ladung, Z die Ordnungszahl des Elements und n_1, n_2— ganze Zahlen bedeuten. Um nun nach Möglichkeit es mit wasserstoffähnlichen Atomen zu tun zu haben, beschränken wir uns auf die Untersuchung von Elementen der ersten Gruppe des periodischen Systems. Diese Elemente haben je ein Valenzelektron, welches sich auf einer äußerst ausgedehnten Bahn fortbewegt. So ist z. B. für Natrium und Kalium das Verhältnis zwischen Periheliumentfernung und Apheliumentfernung entsprechend 0,006 und 0,005[2]). Daher würde es möglich sein, die Bewegungen der Valenzelektronen auf einem beträchtlichen Teil ihrer Bahn zu betrachten, als ob sie um eine punktförmige Ladung unter dem Einflusse des Coulombschen Feldes zurückgelegt würde. Der Umstand jedoch, daß die Größe der absorbierten Energie nur in der Voraussetzung bestimmt ist, daß wir es mit einem isolierten Atom zu tun haben, hat nur teilweise eine Bedeutung, da man annehmen kann, daß in einem festen Körper die Bewegung der Valenzelektronen einer starken Störung durch die benachbarten Atome nur auf einigen Strecken ihrer Bahn unterworfen sind[3]).

1) Max Born, Vorlesungen über Atommechanik. Berlin 1925. S. 246.
2) Frenkel, l. c. S. 508.
3) Höjendahl, l. c. S. 350.

Außerdem haben wir nur eine annähernde Berechnung angestellt. Die Substitution der entsprechenden Zahlen ergibt für den Bruch $\frac{3h^2}{8\pi^2 me}$ den Wert $4{,}10^{-17}$ erg. Wir nehmen ferner an, daß bei jeder Umdrehung um den positiven Kern ein Wechsel der Elektronen stattfinde, und berechnen in dieser Voraussetzung die Menge der Energie, welche im Verlauf einer Sekunde durch ein Kubikzentimeter von Metallen der ersten Gruppe bei einem Potentialgefälle 1 vol/cm gehen muß (für die Zahlen n_1 und n_2 setzen wir den minimalen Wert — Eins). Berechnen wir nun die Stromstärke i, welche bei gleichem Potentialgefälle dieselbe Menge übertragener Energie ergäbe, so erhalten wir nachstehende Tabelle:

Tabelle I.

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Cu*	*Ag*	*Au*
$i \cdot 10^{-14}$	2,5	3,3	1,6	0,76	0,34	19,3	13,4	10,8

Es ist interessant zu erwähnen, daß, falls man die erhaltenen Werte in abnehmender Reihenfolge ordnet, man fast zu derselben Zahlenfolge gelangt, die sich bei ebenfalls abnehmender Anordnung der experimentellen Werte dieser Größen ergeben würde. Dies ist ersichtlich aus Tabelle 2:

Tabelle II.

Berech.	*Cu—Ag—Au—Na—Li—K—Rb—Cs*
Exper.	*Ag—Cu—Au—Na—K—Li—Rb—Cs*

Borelius, welcher von anderen Voraussetzungen ausging, erhielt für die maximale Stromstärke gleichfalls sehr hohe Zahlen. Für Silber z. B. gibt er $7{,}10^9$ Amp/cm² an[1]). Tatsächlich aber ist das Leitvermögen selbst der besten Leiter erheblich niedriger als dasjenige, welches den Zahlen der Tabelle I entspricht, und erreicht kaum Werte von der Größenordnung 10^5. Allein das Experiment hat gezeigt, daß mit der Temperaturabnahme die Leitungsfähigkeit bedeutend wächst, und daß bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkte einige Metalle supraleitend werden und ihre Leitungsfähigkeit praktisch fast ins Unendliche geht. Daher stehen die durch Experiment gewonnenen Daten nicht im Widerspruch mit den Zahlen, die wir für die Leitungsfähigkeit einiger Metalle erhalten haben, und bestätigen auch in ihnen die Existenz mächtiger Mechanismen zur Leitung von Energie. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist die Arbeitsfähigkeit dieses Mechanismus stark vermindert. Die Ursache hiervon sind Wärmebewegung der Atome und die Anwesenheit von Fremdstoffen in den Metallen.

1) K. Siebel, Die Elektrizität in Metallen. S. 38.

4. Zur Untersuchung des Einflusses dieser Ursachen wollen wir nun übergehen. Sowohl die Wärmebewegung als auch die Anwesenheit von Fremdstoffen, haben zur Folge, daß ein Teil der Atome ausscheidet und daher unausgenutzt beim Vorgang der elektrischen Leitung bleibt. Die Wärmebewegungen sind asymmetrisch. Die Kohäsionskräfte leisten einen größeren Widerstand bei Annäherung der Atome, als bei ihrer Entfernung, demzufolge sich diese häufiger entfernen als nähern. Nach Debyes Ansicht dient die Wärmeausdehnung der Körper als direkter Beweis hierfür[1]). Da nun die elektrische Leitungsfähigkeit durch den Übergang der Elektronen von Atom zu Atom bedingt ist, und da es ohne weiteres klar ist, daß die Möglichkeit des Überganges desto größer wird, je näher die Atome einander sind, so ist es auch verständlich, daß eine Ungleichmäßigkeit in der Wärmebewegung die Möglichkeit des Überganges verringern muß. Außerdem werden sogar eine identische Annäherung und Entfernung nicht immer gleichbedeutend sein. Nehmen wir beispielsweise an, es sei r die größte Entfernung zwischen den Atomen, bei welcher noch ein Übergang von Elektronen stattfinden kann. Dann kann eine jede Veränderung im Abstande der Atome, welche diesen kleiner als r macht, betreffs des Überganges nichts Neues bieten; sie kann die Möglichkeit des Überganges nicht abändern, gleichzeitig jedoch macht jede Vergrößerung der Entfernung r den Übergang unmöglich. Auf solche Weise wird es bei Temperaturzunahme und folglich auch bei Vergrößerung der Amplitude der Schwingungen immer häufiger und häufiger zu Unterbrechungen im Übergange von Elektronen kommen, und die Zahl der Atome, die am elektrischen Leitungsvorgang teilnehmen, wird immer kleiner werden. Die Zahl der Unterbrechungen wird daher den Wert des Widerstandes bedingen. Da nun die Energie des schwingenden Atoms eine Funktion seiner Amplitude ist, so wird nach dem bekannten Satze der statischen Mechanik die Zahl der Atome mit der Amplitude r im Falle einer stationären Verteilung durch nachstehende Formel ausgedrückt:

$$n = n_0 e^{-\frac{f(r)}{kT}},$$

wobei $f(r)$ den Wert der Ergänzungsenergie, welche der Amplitude r entspricht, bedeutet, während n_0 die Zahl der Atome, welche dem Fehlen der Schwingungen entspricht, bedeutet. Weil nun die elektrische Leitungsfähigkeit proportional der Differenz $n_0 — n$ ist, so kann diese

1) Siehe z. B. Valentiner, Anwendung der Quantenhypothese in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase. S. 52.



durch die Formel $\sigma = A n_0 \left(1 - e^{-\frac{f(r)}{kT}}\right)$ ausgedrückt werden. In erster Näherung erhalten wir: $\sigma = A \frac{n_0 f(r)}{kT}$.

Diese Formel gibt für elektrische Leitungsfähigkeit dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur wie die bekannten Formeln von J. J. Thomson und Lorentz.

5. Wir wollen nun den Einfluß von Fremdstoffen der Betrachtung unterziehen und der Einfachheit wegen annehmen, daß in dem Leiter sich nur Atome zweier Arten vorfinden. Diese Atome unterscheiden sich unter anderem durch die Stärke der Ladung des positiven Kernes voneinander und stellen sozusagen Systeme von verschiedener Mächtigkeit dar. Es erscheint natürlich, wenn wir annehmen, daß ein Elektron leichter in ein mächtigeres Atomsystem übergeht als umgekehrt, und daher kann der Fall eintreten, daß Elektronen in Atomen mit einer höheren Ordnungsnummer stecken bleiben. Ein derartiges Steckenbleiben schafft einerseits ein Teilchen — das Ion, welches negativ geladen ist, während andererseits eines von den Atomen niederer Ordnung, nachdem es sein Elektron verloren hat, sich in ein positives Ion verwandelt. Zwischen zwei derartigen Ionen bildet sich eine elektrostatische Verbindung, und sie bilden ein geschlossenes System, welches aufhört Energie zu übertragen, da der Austausch von Elektronen in ihm aufgehört hat. Auf solche Weise führt die Anwesenheit zweier Arten von Atomen im Körper zu dem Resultate, daß ein Teil von ihnen für den Leitungsprozeß verloren geht. Die Anwesenheit einer größeren Anzahl verschiedenartiger Atome im Körper verändert die Lage nicht wesentlich.

Zur Begründung der Hypothese vom Steckenbleiben der Elektronen kann man folgende Erwägungen anführen:

Die Vermischung von Atomen verschiedenartiger Metalle führt zweifellos zur Störung der Kohäsionskraft, was durch die niedrigere Schmelztemperatur der Metallegierungen bewiesen werden kann.

Bei gegenseitiger Berührung zweier Metalle erhalten beide die gleichen Ladungen von verschiedenem Vorzeichen. Eine derartige Berührungselektrizität ist sehr leicht erklärlich, wenn man ein Steckenbleiben von Elektronen annimmt. Hierbei erweist es sich, daß die Glieder der Voltaschen Spannungsreihe im allgemeinen in der Reihenfolge der Atomnummern aufeinander folgen. So wird z. B. für die Elemente der ersten Gruppe die Reihenfolge die nachstehende sein:

Na, Cu, Ag, Au.

Wenn wir z. B. annehmen, daß Kupfer und Silber in gegenseitige Berührung kommen, so werden die Elektronen in den Atomsystemen des Silbers stecken bleiben, da diese Systeme mächtiger sind. Das Resultat hiervon wird sein, daß die Kupferatome, nachdem sie ihre Elektronen eingebüßt haben, positiv geladen werden, während die Atome des Silbers, die diese Elektronen an sich gerissen haben, negativ geladen werden. Die Ladungen sind selbstverständlich die gleichen.

Einige Legierungen, wie z. B. *Sb—Cd* zeigen zugleich mit der metallischen Leitung bei genügend hoher Temperatur eine elektrolytische Leitung[1]), welcher Umstand deutlich auf das Vorhandensein von Ionen verschiedenen Vorzeichens hinweist.

Die Folge des Steckenbleibens der Elektronen und der hieraus entstehenden Heteropolarität muß das Erscheinen eines gewissen Ergänzungswiderstandes in den Legierungen sein, welcher nicht von der Wärmebewegung abhängig ist und sogar bei sehr niedrigen Temperaturen bestehen bleibt. Auf diese Weise kann man sich den Widerstand in den Legierungen in der Form

$$R_0 + R_T$$

vorstellen, wobei R_0 konstant, während R_T die Funktion der Temperatur ist. In einigen Fällen kann R_0 im Vergleiche mit R_T größer sein, und wir haben es dann mit einer Legierung zu tun, bei welcher sich die Leitungsfähigkeit wenig mit der Temperatur ändert. In der Tat zeigt das Experiment, daß die elektrische Leitung der Legierungen geringer ist, als nach der Mischungsformel zu erwarten wäre. Die Konstanz der elektrischen Leitfähigkeit einiger Legierungen ist allgemein bekannt.

Fassen wir nun zum Schluß alles oben Gesagte nochmals kurz zusammen, so gelangen wir zu folgenden Resultaten:

1. Die Ursache der elektrischen Leitung in den Metallen ist darin zu suchen, daß die Valenzelektronen die elektrische Energie in sich aufnehmen und, von Atom zu Atom wandernd, dieselbe im ganzen Leiter verbreiten.

2. In den Valenzelektronen besitzen die Metalle mächtige Mechanismen zur Übertragung von elektrischer Energie.

3. Die Wärmebewegungen und die Fremdkörper vermindern sehr bedeutend die Arbeitsfähigkeit dieses Mechanismus. Durch ihre Tätigkeit wird ein Teil der Atome aus dem Prozesse der elektrischen Leitung ausgeschlossen.

1) Siebel, l. c. S. 59.

Taschkent, Physikalisches Institut der Mittelasiatischen Staatsuniversität, 29. März 1926.

(Eingegangen 10. April 1926.)

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 14. Ausgegeben am 15. Juli 1926. 27. Jahrgang.

No. 714. Printed in Germany.

INHALT:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

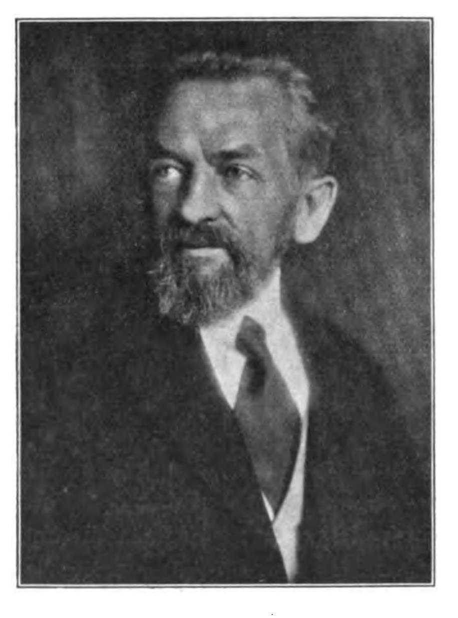
No. 14. 15. Juli 1926. 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 16 am 5. August 1926.

INHALT:

Otto Lummer.

Am 5. Juli 1925 starb Otto Lummer, der Direktor des Breslauer physikalischen Instituts. In diesem Manne verliert die Wissenschaft einen Forscher von hohem Range, dessen Name für alle Zeiten mit den großen Revolutionen verknüpft ist, die die Physik am Anfange des 20. Jahrhunderts erschütterten, und aus denen der feste Bau der modernen Atomlehre siegreich emporstieg.



Lummer wurde am 17. Juli 1860 in Gera geboren, studierte in Tübingen und Berlin Mathematik und Physik und erwarb 1884 den Doktorgrad. Eine dreijährige Assistentenzeit bei Helmholtz begründete das feste Verhältnis, das ihn an seinen verehrten Lehrer und Meister band, und das für seine wissenschaftliche Einstellung entscheidend wurde. Im Jahre 1887 wurde er wissenschaftlicher Mitarbeiter, 1889 Mitglied der neu gegründeten physikalisch-technischen Reichsanstalt. Seit 1901 an der Universität Berlin habilitiert, erhielt er 1904 den Ruf als Ordinarius nach Breslau. Dort hat er bis zu seinem Tode gewirkt.

Lummers wissenschaftliche Tätigkeit begann im physikalischen Institut zu Berlin, das damals unter der Leitung von Helmholtz stand. Bereits seine erste Arbeit, die im Jahre 1884 veröffentlichte Dissertation stellte eine originelle Leistung dar, die berufen war, neue Wege auf dem Gebiete der Spektroskopie zu bahnen: Es war dies die folgenreiche Entdeckung der Interferenzen an planparallelen Platten. Im Gegensatz zu den an keilförmigen Schichten entstehenden Interferenzen gleicher Dicke sind die „Lummerschen Ringe" Interferenzkurven gleicher Neigung, die sich im Unendlichen ausbilden. So kam es, daß selbst ein so erfahrener Experimentator, wie Helmholtz, infolge seiner Kurzsichtigkeit, die Erscheinung, die ihm Lummer vorführen wollte, zunächst

nicht sah und daher sogar an ihrer Existenz zweifelte. Trotz der Hochachtung, die Lummer der Autorität seines Meisters entgegenbrachte, war der damals erst 24jährige jedoch so stark von der Realität seiner Beobachtungen durchdrungen, daß er mit Entschiedenheit an seiner Behauptung festhielt. Und in der Tat bestätigte sich die Richtigkeit seiner Entdeckung, als Helmholtz zufällig durch seine Brille hindurch beobachtete, und so sein Auge auf große Entfernung eingestellt war. Lummers Verhalten bei diesem kleinen Erlebnis kennzeichnet aufs deutlichste das unbedingte Vertrauen, das er seinen eignen Beobachtungs- und Messungsergebnissen entgegenbrachte, und das ihn auch dann nicht verließ, wenn diese Ergebnisse mit den Resultaten anerkannter Forscher im Widerspruch standen. Gerade bei seinen bedeutsamsten Arbeiten ist aus diesem Widerspruch der entscheidende Fortschritt erwachsen. Um der Historie gerecht zu werden, sei es erwähnt, daß die Interferenzringe an planparallelen Platten zum ersten Male schon vor Lummer im Jahre 1849 von dem Mineralogen Haidinger gesehen und gedeutet wurden. Jedoch hat erst Lummer, nach der Neuentdeckung der Ringe, diese Erscheinung, die völlig in Vergessenheit geraten war, zum lebensfähigen und dauernden Bestand der Wissenschaft gemacht.

Das wichtigste Charakteristikum, das die Interferenzen gleicher Neigung vor denen gleicher Dicke auszeichnet, besteht bekanntlich darin, daß sie sich bis zu beliebig hohen Gangunterschieden der interferierenden Strahlen verwirklichen lassen, vorausgesetzt, daß die Wellen der Lichtquelle streng homogen sind. Die Möglichkeit, so hohe Gangunterschiede zu erzeugen, verbunden mit dem Zusammenwirken vieler Strahlen bei der Interferenz, bildet die Grundlage für die Leitungsfähigkeit der Interferenzspektroskope hoher Auflösungskraft. Den bestehenden Apparaten dieser Art fügte Lummer selbst im Jahre 1902, zum Teil in gemeinsamer Arbeit mit E. Gehrcke, einen neuen hinzu, der sich durch die Einfachheit der Idee besonders auszeichnet: die planparallele Platte selbst, als Interferenzspektroskop, allgemein bekannt unter dem Namen der „Lummerplatte". Mit Hilfe dieses schönen Instruments gelang es Lummer, an scharfen Spektrallinien, die er mittels einer neukonstruierten, gekühlten Quecksilberbogenlampe erzeugte, Interferenzen bis zu Gangunterschieden von 1 Million Wellenlängen zu beobachten. Die Lummerplatte ist neben den andern Interferenzspektroskopen, bei der Ermittelung der Feinstruktur von Spektrallinien und der Beeinflussung ihrer Wellenlängen durch elektrische und magnetische Felder ein unentbehrliches Werkzeug der modernen Atomforschung geworden.

Im Anschluß an seine Dissertation hat sich Lummer noch mehrfach mit Interferenzen gleicher Neigung beschäftigt. So hat er, gemeinsam mit E. Waetzmann, die ganze Mannigfaltigkeit der Interferenzkurven am Michelsonschen Interferometer experimentell und theoretisch geklärt, und auch den Erscheinungen an 2 planparallelen Platten, die von Waetzmann später als Grundlage einer empfindlichen Linsenprüfungsmethode erkannt und verwendet worden sind, ein eingehendes Studium gewidmet.

In diese Anfangsjahre wissenschaftlicher Tätigkeit fällt auch diejenige Unternehmung, die die Arbeitsgemeinschaft Lummers mit seinem Freunde Ernst Pringsheim begründete: eine Präzisionsmessung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen von Gasen, die die beiden Forscher nach einer neu ausgebildeten Methode in Angriff nahmen und später vervollkommneten.

Als im Jahre 1887 die physikalisch-technische Reichsanstalt gegründet wurde, und unter Leitung von Helmholtz ihre Arbeiten begann, sah sich Lummer, der seinem Lehrer in den neuen Wirkungskreis gefolgt war, vor neue Aufgaben gestellt. Es handelte sich dabei an erster Stelle um Grund-

fragen der Photometrie, die aus den Bedürfnissen der Technik erwachsen waren, vor allem um das Problem, eine erprobte und beglaubigte Lichteinheit herzustellen. Während von verschiedenen Seiten vorgeschlagen wurde, Energie-messende Apparate, wie das Radiometer, oder das Bolometer zu photometrischen Zwecken zu verwenden, wies Lummer mit Betonung darauf hin, daß alle diese Instrumente zwar die physikalische Wirkung der Lichtquelle angeben, aber niemals die physiologische. Auf diese aber gerade kommt es bei der Photometrie, d. h. der Helligkeitsvergleichung allein an. Daher kann nur das Auge als Meßinstrument für Helligkeiten dienen. Jedoch muß man, wie Lummer sagte „dem Auge seinen lichtmessenden Beruf erleichtern, und ihm durch Konstruktion von Photometern ein exakteres Urteil bei dem Helligkeitsvergleich ermöglichen". Grundsätzlich war zwar diese Sicherheit des Urteils in dem bekannten Fettfleckphotometer von Bunsen erreicht. Aber die Bunsensche Methode könnte nur dann einwandfreie Resultate geben, wenn der Fettfleck vollkommen durchlässig, die ungefettete Umgebung vollkommen reflektierend wäre. Allen diesen Anforderungen wird der von Lummer und Brodhun im Jahre 1889 erdachte Photometerwürfel gerecht, bei dem durch den einfachen Kunstgriff der Totalreflexion die ideale Lösung realisiert ist. Dieses Instrument stellt noch heute einen der leistungfähigsten und meist benutzten Apparat der photometrischen Technik dar.

Das oben berührte Problem, eine einwandfreie beglaubigte Lichteinheit herzustellen, wurde nun mit der durch das neue Photometer erzielten Genauigkeit in Angriff genommen. Zwar gelang es, nach schwierigen Versuchen, einen geeigneten Strahler in Form eines elektrisch geschmolzenen Teiches von flüssigem Platin herzustellen und beliebig lange auf fester Temperatur zu erhalten. Jedoch stellten sich schon damals die hohen Kosten dieses Verfahrens der praktischen Verwendung entgegen. Die Reichsanstalt hat dieses Problem bis zum heutigen Tage weiter verfolgt.

Aus den photometrischen Arbeiten Lummers leuchtet ein charakteristischer Zug seiner Arbeitsweise deutlich hervor: vor neue Aufgaben gestellt, ging er fast nie mit alten Instrumenten an die Bewältigung der Probleme heran, sondern er vervollkommnete zunächst die Forschungsmethoden und schuf neue Instrumente, die, über den speziellen Konstruktionszweck hinaus, von allgemeiner Bedeutung wurden. Dieser Zug offenbart sich wohl am klarsten auf dem Gebiete, wo Lummers bedeutendste Leistung liegt: dem Gebiete der Wärmestrahlung, deren Erforschung der größte Teil seines Lebens gewidmet war.

Wie weit waren die Gesetze der Wärmestrahlung zu der Zeit ergründet, als Lummer seine Messungen begann? Lange Jahre hindurch hatte man versucht, durch Messungen an beliebigen in der Natur vorkommenden hoch erhitzten Körpern allgemeinere Gesetzmäßigkeiten ihrer Strahlungseigenschaften zu erkennen. Erst durch Kirchhoffs theoretische Untersuchungen über das Verhältnis des Emissionsvermögens der Körper zu ihrem Absorptionsvermögen wurde ein von der speziellen Natur der Substanzen unabhängiger Strahler aufgewiesen, dessen Strahlungsgesetze von besonderer Einfachheit sein mußten: der absolut schwarze Körper, dessen Emissionsvermögen nur von der Wellenlänge und der absoluten Temperatur abhängt. Was diese Abhängigkeit anlangt, so lag zu der Zeit, als Lummers Untersuchungen in dieses Gebiet eingriffen, eine Reihe theoretischer Erkenntnisse über die Gesetze der schwarzen Strählung bereits vor. Im Jahre 1884 hatte Boltzmann durch eine geistreiche Verknüpfung des Maxwellschen Strahlungsdruckes mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik das schon von J. Stefan (1879) aus den Beobachtungen erschlossene Gesetz abgeleitet, daß die Gesamtstrahlung

des schwarzen Körpers proportional mit der 4. Potenz der absoluten Temperatur ansteigt. Über die Verteilung der Strahlungsenergie auf die einzelnen Wellenlängen, die das Gesamtstrahlungsgesetz noch offen ließ, gibt das Verschiebungsgesetz von Willy Wien eine erste Auskunft, die es erlaubt, die Verteilung der Strahlungsenergie auf die einzelnen Wellenlängen für jede beliebige Temperatur zu berechnen, falls sie für eine bestimmte Temperatur bekannt ist. Sollten diese theoretischen Gesetze, die sich allein auf den schwarzen Strahler beziehen, einer strengen experimentellen Prüfung unterzogen werden, so mußte vor allem zuerst ein Strahler konstruiert werden, der der Kirchhoffschen Definition absoluter Schwärze in möglichst vollkommener Weise entsprach. Bis dahin hatte man meist versucht, durch geeignete Mittel — wie Oxydieren, Aufrauhen oder Berußen — die Flächen natürlicher Substanzen möglichst schwarz zu gestalten, konnte jedoch auf diese Weise nur angenäherte Schwärze für begrenzte Wellenlängen- und Temperaturbereiche erzielen.

Dieses mühevolle „Heranpürschen" an die idealschwarze Strahlung — wie es Lummer oft nannte — entsprach in keiner Weise seiner impulsiven Arbeitsart. Ideale Schwärze kommt nur einer einzigen Strahlung in der Natur zu: derjenigen nämlich, die sich in einem vollständig geschlossenen gleichmäßig temperierten Hohlraum ausbildet. Dieser von Kirchhoff ausgesprochene „Hohlraumsatz" bildet das Fundament für die Verwirklichung der schwarzen Strahlung durch Lummer und W. Wien: Ein vollständig geschlossenes, gleichmäßig erhitztes Hohlgefäß wird mit einer kleinen Öffnung versehen; dann dringt aus dieser Öffnung eine Strahlung heraus, die für alle Wellenlängen und Temperaturen die Eigenschaft idealer Schwärze besitzt. In gemeinsamer Arbeit mit E. Pringsheim und mit F. Kurlbaum konstruierte Lummer nach diesem Prinzip in den Jahren 1897—1903 aus verschiedenen Materialien schwarze Strahlungskörper, die in einem Temperaturintervall von -180^0 bis 2000^0 C eine Prüfung der Strahlungsgesetze ermöglichten. Die ersten Messungen von Lummer und Pringsheim galten der Prüfung des Stefan-Boltzmannschen Gesamtstrahlungsgesetzes, das im ganzen Temperaturbereich exakt bestätigt wurde.

Auf diesen ersten Erfolg gestützt, griffen Lummer und Pringsheim im Jahre 1899 die Hauptaufgabe an, nämlich die Messung der Energieverteilung im Spektrum des schwarzen Körpers. Hierzu wurde bei festgehaltener Temperatur die spektral zerlegte Strahlungsenergie als Funktion der Wellenlänge gemessen und diese Messungsreihe für verschiedene Temperaturen wiederholt. So entstanden die bekannten Isothermen der schwarzen Strahlung, an denen Lummer und Pringsheim zunächst die Aussagen des Wienschen Verschiebungsgesetzes in vollem Umfange bestätigen und die Zahlenwerte seiner Konstanten ermitteln konnten. Zugleich aber lieferten diese Kurven die gesuchte Abhängigkeit der schwarzen Strahlungsenergie von Wellenlänge und Temperatur. Der Versuch, diese Abhängigkeit auf theoretischem Wege zu finden, war zur damaligen Zeit das Hauptproblem der allgemeinen Strahlungstheorie, eine Aufgabe, um deren Bewältigung die ersten Theoretiker mit heißem Bemühen rangen. Die erfolgreichste Lösung stammte von Willy Wien und Max Planck. Diese sog. Wiensche Strahlungsformel wurde von Wien selbst mit Hilfe spezieller molekularer Hypothesen, von Planck auf Grund seiner allgemeinen elektromagnetisch-thermodynamischen Strahlungstheorie hergeleitet. Ihrer Form nach deckte sie sich vollständig mit einer Gleichung von Paschen, die dieser schon vor Lummers und Pringsheims Untersuchungen auf Grund ausgedehnter Strahlungsmessungen an natürlichen Substanzen von angenäherter Schwärze aufgestellt hatte. Die Kurven von Lummer und Pringsheim schließen sich bei relativ kur-

zen Wellen der Wienschen Strahlungsformel gut an. Bei größeren Wellenlängen jedoch trat eine kleine, wenn auch deutliche Abweichung zutage, die um so ausgeprägter wurde, je mehr das Produkt aus Wellenlänge (in μ) und absoluter Temperatur den Wert 3000 überstieg. An der Realität dieser Abweichungen hegten Lummer und Pringsheim keinen Zweifel und stellten daher auf Grund ihrer Messungen die folgenschwere Behauptung auf, das Wiensche Gesetz habe nur begrenzte Gültigkeit. Mit dieser Behauptung stießen sie jedoch auf gewichtigen Widerspruch. Paschen — damals schon als Autorität auf dem Gebiete der Strahlungsmessungen anerkannt, fand im selben Jahre, bei Messungen am schwarzen Körper in etwa dem gleichen Temperatur- und Wellenbereich, wie Lummer und Pringsheim, durchweg Übereinstimmung mit der Wienschen Formel. Und Planck, von der Seite der Theorie her, gelangte bei erneuter Prüfung seiner Rechnungen sogar zu der Ansicht, daß die Gültigkeitsgrenzen der Wienschen Strahlungsformel mit denen des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik zusammenfielen.

Aber Lummer und Pringsheim gaben nicht nach! In zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Untersuchungen, Ende 1899 und Anfang 1900, dehnten sie ihre Messungen bis zu Wellenlängen von 18 μ und Temperaturen von 1772° abs. aus, so daß das Produkt aus Wellenlänge und Temperatur bis auf den Wert 32000 anstieg. Die Abweichungen zwischen den Beobachtungen und der Wienschen Strahlungsformel, die in der ersten Arbeit noch minimal gewesen waren, traten nun immer deutlicher in die Erscheinung und erreichten an der Grenze des Meßbereiches den stattlichen Betrag von 50 Proz. Die Ungültigkeit der Wienschen Formel für große Wellenlängen und hohe Temperaturen war damit aufs schlagendste bewiesen! Als nun im Herbst 1900 auch Rubens und Kurlbaum im Gebiete der damals längsten Wärmewellen — bei etwa 50 μ — eine der Wienschen Formel völlig widersprechende Energieverteilung fanden, da entschloß sich Planck, das Strahlungsgesetz derart zu modifizieren, daß es allen vorliegenden Messungen gerecht wurde. Ein glücklicher Griff, man möchte fast sagen: ein intuitives Erraten führte ihn zu dem Gesetz, das er im Herbst 1900 in einer Sitzung der Physikalischen Gesellschaft bekanntgab, und das seit 25 Jahren seinen Namen trägt: der Planckschen Strahlungsformel, die, jeder Kritik zum Trotz, alle bisherigen Strahlungsmessungen am schwarzen Körper am genauesten wiedergibt. Planck gab sich jedoch natürlich mit diesem „Erraten“ nicht zufrieden. Schon nach wenigen Wochen fand er den theoretisch begründeten Weg zu seinem Strahlungsgesetz. Dieser Weg aber führte wie bekannt zum Ziele nur durch die Einführung der Quantenhypothese, auf der die moderne Auffassung vom Wesen der Strahlung und der Materie ruht. Überblickt man diesen kurzen dramatischen Entwicklungsgang, so darf man mit Recht behaupten, daß Lummer und Pringsheim durch ihr unbeirrtes Festhalten an den Resultaten ihrer Beobachtungen und den Mut ihrer wissenschaftlichen Überzeugung das experimentelle Fundament zu dem Bau der Quantenlehre und damit der gesamten heutigen Atomphysik gelegt haben.

Die Bedeutung der Lummerschen Arbeiten auf dem Gebiete der Strahlungslehre ist jedoch mit dem großen Einfluß auf die physikalische Erkenntnis nicht erschöpft. Vielmehr entwickelten sich aus ihnen unmittelbar die Methoden der exakten Temperaturbestimmung leuchtender Substanzen und die Möglichkeit, lichttechnische Fragen auf wissenschaftlicher Grundlage zu behandeln.

Die Lösung dieser Probleme, vor allem der Aufbau einer wissenschaftlichen Leuchttechnik, erforderte jedoch außer der Kenntnis der Strahlungsgesetze noch eine weitere Grundlage, auf deren Bedeutung zuerst Lummer hinwies. Die Brauchbarkeit eines beliebigen Strahlers als praktische Licht-

quelle hängt, außer von seinen eigenen Strahlungseigenschaften, wesentlich von der Empfindlichkeit des Auges für verschiedene Farben ab. So kam es, daß parallel zu den strahlungstheoretischen und photometrischen Arbeiten eine Reihe von Untersuchungen lief, in denen Lummer die lichtempfindlichen Eigenschaften des Auges zu klären suchte. Er stellte sich dabei auf den Boden der bekannten Theorie von v. Kries, nach der die beiden Elemente der Netzhaut, die Zapfen und die Stäbchen, in ihrer Funktion bei der Lichtaufnahme getrennt werden: die Zapfen vermitteln das farbige Sehen bei großer Helligkeit, die Stäbchen dagegen treten erst bei geringer Helligkeit in Wirksamkeit, lassen aber nur farblose Empfindungen entstehen. Da auf der Netzhautgrube, mit der wir einen Gegenstand fixieren, sich nur Zapfen befinden, während auf den peripheren Teilen des Auges die Stäbchen an Zahl die Zapfen überwiegen, so sehen wir beim Fixieren nur mit den Zapfen, beim indirekten peripheren Sehen treten Zapfen und Stäbchen in Wettstreit. Um diesen Wettstreit zu demonstrieren, hat Lummer eine große Zahl schöner Vorlesungsversuche ausgearbeitet. Ein sehr eindrucksvoller ist mir noch in deutlicher Erinnerung: Lummer, der Vorlesungsassistent und der Institutsgehilfe zündeten sich im verdunkelten Hörsaal Zigarren an und stellten sich in gleichen Abständen nebeneinander auf, die glühenden Spitzen der Zigarren dem Zuhörerraum zugewandt. Fixierte man nun die mittlere Zigarre, so erblickte man sie als einen rötlichen Lichtpunkt (Zapfenbeobachtung), zu gleicher Zeit aber die beiden seitlichen Zigarrenspitzen — die man ja indirekt, also mit den Stäbchen sah — als farblose „stäbchen-weiße" Lichtflecke.

Aus diesen ganzen Untersuchungen geht klar hervor, daß für die Frage der Beleuchtungstechnik, bei der es sich ja stets um große Helligkeiten handelt, die Empfindlichkeit der Zapfen für verschiedene Farben ausschlaggebend ist. Da die meisten früheren Versuche, diese Empfindlichkeit quantitativ zu bestimmen, unvollkommen waren, so nahm Lummer mit seinen Breslauer Schülern von neuem das Problem in Angriff. Als Lichtquelle konnte nunmehr der schwarze Körper mit seiner bekannten Energieverteilung gewählt werden; als Vergleichsmethode für die Helligkeit verschiedener Farben diente das von Rood in die Photometrie eingeführte Flimmerprinzip, auf dem ein von Lummer und Pringsheim konstruiertes leicht handliches Photometer beruht. Da man bei der Flimmermethode stets bei beträchtlicher Helligkeit arbeitet und scharf fixiert, so konnte man sicher sein, wirklich auf diese Weise die Empfindlichkeitskurve der Zapfen zu erhalten. Der Verlauf dieser „Zapfenkurve" wurde von mehreren Beobachtern im Breslauer Institute nahezu übereinstimmend gefunden und deckt sich gut mit amerikanischen Messungen, die etwa zur selben Zeit nach der gleichen Methode ausgeführt waren. Das Maximum der bergförmigen Zapfenkurve liegt bei normalen farbentüchtigen Augen im Gelbgrün. Im Gegensatz hierzu zeigte es sich, daß die ganze Empfindlichkeitskurve der Total-Farbenblinden nach kürzeren Wellen im Spektrum verschoben ist. Ihr Maximum liegt im Blaugrün. Sie stimmt, wie die Messungen von Hedwig Bender ergaben, wesentlich mit derjenigen Empfindlichkeitskurve überein, die ein farbentüchtiges Auge bei indirekter Beobachtung aufnimmt, bei der es sich also künstlich zum Stäbchenseher macht. In diesem Ergebnis erblickte Lummer eine Stütze für die schon von A. König geäußerte Ansicht, daß die totale Farbenblindheit auf einem Fehlen der Zapfen auf der Netzhaut beruhe.

Nachdem auf diese Weise, neben den Strahlungsgesetzen, die Farbenempfindlichkeit des Auges erforscht war, war die Grundlage geschaffen um die vorhin ge-

nannten Probleme, nämlich die exakte Temperaturbestimmung leuchtender Substanzen und die wissenschaftliche Behandlung der Lichttechnik erfolgreich in Angriff zu nehmen.

Die Bestimmung der wahren Temperatur einer leuchtenden Substanz fußt bekanntlich auf dem Kirchhoffschen Satze, der die Isochromaten des schwarzen Körpers in die eines beliebigen Strahlers überzuführen gestattet, wenn das Absorptionsvermögen dieses Strahlers bekannt ist. Durch die Kenntnis dieser Isochromaten ist also die Temperaturbestimmung der Substanz auf die Messung ihrer Emission znrückgeführt. Auf dieser Grundlage beruhen die gebräuchlichsten Methoden zur optischen Temperaturbestimmung, die von vielen Forschern ausgebaut worden sind.

Auch hier hat Lummer mit originellen Ideen eingegriffen und Methoden entwickelt, die zum Teil von den Isochromaten der leuchtenden Strahler Gebrauch machten, zum Teil die energetische Gesamtstrahlung oder die mit dem Auge wahrgenommene Gesamthelligkeit zur Temperaturbestimmung heranziehen.

Besonders einfach gestalten sich die Verhältnisse, wenn das Absorptionsvermögen der zu untersuchenden Substanz für alle in Frage kommenden Wellenlängen den gleichen Wert hat, die Substanz also, wie man sagt, „grau“ strahlt. Für solche „Graustrahler“ hat Lummer eine überaus elegante Form der Isochromatenmethode entwickelt und mit ihrer Hilfe die Temperatur von Kohlefadenglühlampen und die des Kraters der Kohlebogenlampen ermittelt. Bei der auf der Messung der Gesamtstrahlung beruhenden Methode zur Temperaturbestimmung von Glühfäden geht Lummer von der Hypothese aus, daß die gesamte dem Faden zugeführte elektrische Energie in Strahlung umgesetzt wird. Ist daher die gesamte Strahlung der Fadensubstanz als Funktion der Temperatur bekannt, so läßt sich aus der in Watt gemessenen zugeführten Energie unmittelbar die Temperatur berechnen. Schließlich hat Lummer in Gemeinschaft mit Hedwig Kohn noch eine dritte seitdem vielfach verwendete Methode zur Temperaturbestimmung ausgearbeitet, die auf der Beziehung zwischen der photometrischen Gesamthelligkeit und der Temperatur beruht und daher die Empfindlichkeitskurve des Auges wesentlich benötigt. Unter Verwendung dieser Helligkeitskurve konnte Lummer den Temperaturverlauf des Kohlekraters einer Bogenlampe in Abhängigkeit vom Außendruck bestimmen.

Lummer hat die Bedeutung seiner Strahlungsuntersuchungen für die Technik früh erkannt und ihr in zahlreichen Vorträgen, vor allem in der 1903 erschienenen Broschüre „Über die Ziele der Leuchttechnik“ anschaulichen Ausdruck gegeben. Im Jahre 1918 erschien eine neue Auflage dieser Broschüre, die sich jedoch in den zwischenliegenden Jahren zu einer umfangreichen Monographie erweitert hatte; denn sie enthält den Niederschlag der zahlreichen Strahlungsarbeiten, die Lummer während seiner Breslauer Tätigkeit teils allein, teils in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern ausgeführt hat. Die auf wissenschaftlicher Grundlage ruhenden lichttechnischen Erkenntnisse gipfeln in dem Satz, daß die sogenannte „technische Ökonomie“ aller Lichtquellen eine obere Grenze besitzt, deren Wert sich aus den Messungen zu etwa 60 Hefner-Kerzen pro 1 Watt ausgestrahlter Energie ergibt. Es ist ohne weiteres klar, daß von einer vollständigen Ausnutzung der ausgestrahlten Energie für die Lichtempfindung, d. h. einer sogenannten „photometrischen Ökonomie“ von 100 Proz. bei den gebräuchlichen Lichtquellen, wie etwa den elektrischen Glühlampen, schon deshalb keine Rede sein kann, weil bei ihnen, als Temperaturstrahlern, der größte Teil der Strahlung ins unsichtbare Spektralgebiet fällt. Natürlich werden die Verhältnisse günstiger, wenn mit steigender Temperatur größere Anteile der Strahlung ins Sicht-

bare, im besonderen in das grüngelbe Gebiet maximaler Augenempfindlichkeit hineinrücken. Jedoch ist bei Lichtquellen, die ein kontinuierliches Spektrum emittieren, der Steigerung der „photometrischen Ökonomie" eine relativ niedrige Grenze gesetzt. So wird z. B. bei schwarzer oder grauer Strahlung maximal eine Umsetzung von 16 Proz. erreicht, bei einer Temperatur von etwa 6500° abs. Dieser Grenze, die die Natur bei der Sonnenstrahlung verwirklicht, hat sich Lummer bei seiner „Sonnenlampe", einem Kohlelichtbogen, der bei erhöhtem Drucke brannte, stark genähert.

Der ganze Fragenkomplex der Temperaturbestimmung hoch erhitzter Substanzen und die Untersuchungen über die Ziele und Grenzen der Lichttechnik regten Lummer dazu an, die Strahlungs- und Temperaturverhältnisse des Kraters der Kohlebogenlampe eingehend zu studieren. Hierbei fand er 1913 das wichtige Ergebnis, daß die Temperatur des positiven Kraters mit steigender Belastung zuerst stieg, dann aber von einem bestimmten Wert an konstant blieb, d. h. von der elektrisch zugeführten Wärme unabhängig wurde. Hierin sah Lummer den Beweis dafür, daß die erreichte konstante Temperatur die Verdampfungstemperatur des Kohlenstoffs bei Atmosphärendruck darstellte. Dieses Resultat ist später durch Hedwig Kohn und Margarete Guckel bestätigt worden, die an chemisch reiner Kohle die Unabhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur von chemischen und elektrischen Vorgängen im Bogen nachwiesen. Da bekanntlich die Verdampfungstemperatur mit dem Außendruck variiert, so suchte Lummer seine Behauptung, daß hier wirklich die Verdampfung des Kohlenstoffs vorliege, dadurch zu stützen, daß er Temperaturmessungen unter verschiedenen Drucken anstellte. Da stieß er bei Erniedrigung des Druckes bis zu einer halben Atmosphäre auf ein überraschendes, bis dahin nie beobachtetes Phänomen: bei scharfer, stark vergrößernder Projektion zeigt die Krateroberfläche nicht mehr das gewohnte „starre und tote" Aussehen. Vielmehr scheint Leben auf ihr zu entstehen: In einer teichartigen Oberflächenschicht wimmeln kleine sechseckige Teilchen, die Lummer „Fische" nannte, äußerst lebhaft hin und her. Diese „Fische" deutete Lummer als Graphitkriställchen, den Teich aber als eine flüssige nicht abtropfende Kohlenstoffschicht. In diesem Sinne spricht er das ganze Phänomen als den Schmelzprozeß des Kohlenstoffs an. Daß der Vorgang tatsächlich sich am reinen Kohlenstoff abspielt, wurde durch eine große Zahl genauer chemischer Analysen des Schmelzproduktes nachgewiesen.

Begreiflicherweise erregten diese Versuche und ihre Deutung durch Lummer großes Aufsehen in der wissenschaftlichen Welt. Denn die schwere Schmelzbarkeit des Kohlenstoffs war allgemein bekannt und die von dem französischen Chemiker Moissan auf Grund seiner eigenen Versuche aufgestellte These, daß der Kohlenstoff — wenn überhaupt — so nur bei sehr hohen Drucken zu verflüssigen sei, war wohl damals von den meisten Forschern als zutreffend anerkannt. Daher wurden gegen die Deutung des Phänomens als Schmelzerscheinung verschiedentlich Zweifel laut, die vor allem die ungeklärten thermodynamischen Verhältnisse betrafen. In dieser Beziehung haben jedoch Versuche und Überlegungen von Fajans in jüngster Zeit eine wesentliche Aufklärung gebracht, so daß man heute an der Richtigkeit der Lummerschen Deutung wohl kaum noch zweifeln kann.

Dieses ist in seinen Grundzügen Otto Lummers wissenschaftliches Lebenswerk. Was man vor allem an diesem Werk bewundern muß, ist die einheitliche, große Linie, die das Ganze durchzieht. Wir sehen hier einen Geist schaffen, der nicht da und dort Probleme aufgreift; sondern alles ist ineinandergefügt, wie die Glieder einer gewichtigen Kette.

Eine ungewöhnlich schnelle Auffassung und intuitives Erschauen der physikalischen Zusammenhänge ermöglichte es ihm bei seiner wissenschaftlichen Arbeit, die Probleme scharf zu erfassen und zu formulieren. Drang er mit dem ihm eigenen feurigen Temperament in ein neues Gebiet ein, so schweifte sein klarer Blick, von künstlerischer Phantasie getragen, sogleich in große Fernen. Doch wie der echte Künstler, so wußte auch er die Phantasie zu zügeln, wenn er am Werke schuf. Eine meisterliche Experimentierkunst verband sich mit einer seltenen Beobachtungsgabe, deren Aufmerksamkeit auch das Kleinste, scheinbar Unwesentliche, nicht entging. Ein jeder aus der engeren Gemeinschaft derer, die ihm beruflich und menschlich nahetraten, hat, sei es in Gesprächen, sei es in unserem physikalischen Kolloquium, immer wieder die reiche Fülle seiner Anregungen freudig und dankbar empfangen und der zwingenden Kraft seines physikalischen Blickes im stillen gehuldigt! Aber weit über diesen kleinen Kreis der Freunde hinaus reichte die Wirksamkeit seiner Worte und Gedanken. Denn Lummer war nicht nur ein bedeutender Forscher, er war auch ein akademischer Lehrer großen Stiles, der einen besonderen und fesselnden Zauber auf seine Zuhörer ausübte. Dieser Zauber verdankte seine Entstehung zweifellos nicht allein den mannigfaltigen, schönen, ja oft recht unterhaltsamen Experimentaldarbietungen, die man in seinen Vorlesungen und Vorträgen zu sehen und zu hören bekam, sondern er entsprang der seltsam faszinierenden Art, mit der dieser lebendige Geist das Gebäude der Physik vor seinen Schülern aufbaute und es mit den sprühenden Funken seiner Phantasie erhellte. Wie er selbst von hoher Warte herab das Gebiet seiner Wissenschaft überblickte, so besaß er auch die suggestive Kraft, seine Zuhörer zu dieser Warte emporzuführen und sie den Reiz der Fernsicht mitfühlen zu lassen.

Nach den langen Jahren seines Breslauer Wirkens drängte es ihn, die Früchte seiner Lehrtätigkeit zu sammeln und seine Erfahrungen in einem Lehrbuch der gesamten Experimentalphysik niederzulegen. Zu einer Vollendung dieses Werkes ist es leider nicht mehr gekommen. Wir besitzen aus seiner Hand nur die schöne umfassende Bearbeitung seines Lieblingsgebietes, der Optik, die im Rahmen des Lehrbuches von Müller-Pouillet erschienen ist. Als in den letzten Jahren die großen Umwälzungen der Physik eine vollständige Revision des gesamten Materials erforderten, da ergriff er mit Freuden die Gelegenheit, den von ihm selbst verfaßten Teil neu zu bearbeiten, vor allem aber, gemeinsam mit Breslauer Freunden, die Herausgabe des gesamten Werkes zu überwachen. Mit dem Feuer und der unverminderten Tatkraft eines Jugendlichen widmete er sich dieser Aufgabe. Seiner unermüdlichen Arbeitslust ist es zu danken, daß er die Optik noch zu beendigen vermochte. Die Vollendung des Gesamtwerkes hat er jedoch nicht mehr erlebt. Unerwartet ist er im Sommer des vorigen Jahres von uns geschieden, tief betrauert von allen denen, die den Lehrer und den gütigen, stets hilfsbereiten Freund in ihm verloren haben F. Reiche.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Babinetschen Kompensator.

Von J. Ellerbroek und J. Th. Groosmuller.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut zu Amsterdam. Dir.: Prof. Dr. R. Sissingh.)

§ 1. Viele Autoren haben versucht die Genauigkeit der Messungen mit dem Babinetschen Kompensator zu vergrößern mittels einer sogenannten Halbschattenvorrichtung. Es ist unser Zweck im Folgenden zu zeigen, daß dies ganz überflüssig ist, wenn man ein zunächst zu beschreibendes neues Kennzeichen verwendet zur Bestimmung des Amplitudenverhältnisses. Zur Verwendung dieses Kennzeichens wird eine ganz genaue Einstellung der verschiedenen Teile des Kompensators vorausgesetzt. Auch dazu werden hier neue Merkmale herangeführt.

Zur Analyse elliptisch polarisierten Lichtes, wie es bei Reflexion an einer Metalloberfläche entsteht, werden zuerst die Hauptstellungen der beiden Nicolschen Prismen bestimmt, d. h. die Stellungen, wobei die Polarisationsflächen der Nicols zur Einfallsebene parallel sind. Man läßt dazu das aus dem Polarisator tretende Licht an einer Metallfläche reflektieren und sucht die Stellungen der Nicols, wobei das Licht vom Analysator erlöscht wird. Als Kennzeichen wird dabei der schwarze Streifen verwendet, welcher von Lippich[1]) und Sissingh[2]) theoretisch bzw. experimentell untersucht, und dessen Theorie von einem von uns[3]) ganz strenge entwickelt worden ist. Zweitens soll der erste der beiden Keile des Kompensators so gestellt werden, daß die Hauptschwingungsrichtungen parallel und senkrecht zur Einfallsebene sind. Man verfährt dazu folgendermaßen:

Es seien in Fig. 1 OP bzw. OA die Schwingungsrichtungen des vom Polarisator bzw. Analysator durchgelassenen Lichtes; OO_1 und OE_1 die Hauptschwingungsrichtungen des Keiles.

Nehmen wir jetzt an, daß die Amplitude des aus dem Polarisator tretenden Lichtes $= 1$ ist, so ist die Amplitude des aus dem Analysator tretenden Lichtes:

$$A = \cos\alpha \cos\psi \cos(\tau - \delta_1) + \sin\alpha \sin\psi \cos(\tau - \delta_2).$$

δ_1 und δ_2 sind die Phasenverzögerungen im Keile für die Hauptschwingungsrichtungen.

1) Lippich, Sitzungsberichte Wiener Akademie 85, 1882.

2) Sissingh, Dissertation Leiden 1885. Archives Néerlandaises 20, 1886.

3) Groosmuller, Arch. Néerl., Série III^A, T. VIII, 1924.

Zur Berechnung der Intensität I setzen wir:

$$A = A_0 \cos(\tau - \varphi).$$

Dann ist:

$$X = A_0 \cos\varphi = \cos\alpha \cos\psi \cos\delta_1 + \sin\alpha \sin\psi \cos\delta_2.$$

$$Y = A_0 \sin\varphi = \cos\alpha \cos\psi \sin\delta_1 + \sin\alpha \sin\psi \sin\delta_2.$$

$$I = X^2 + Y^2 = \cos^2\alpha \cos^2\psi + \sin^2\alpha \sin^2\psi + {}^1/_2 \sin 2\alpha \sin 2\psi \cos(\delta_1 - \delta_2).$$

I wird Null, wenn $\cos(\delta_1 - \delta_2) = \pm 1$ und $\cos(\alpha \mp \psi) = 0$.

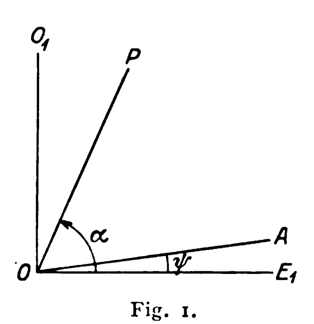


Fig. 1.

Setzt man in der Brennebene der Objektivlinse des Fernrohrs hinter dem Kompensator den Spalt eines Spektroskops, dann nimmt man im Spektrum schwarze Streifen wahr, und zwar sind bei gegebenem α erlöscht:

die Farben, für welche

$\delta_1 - \delta_2 = 2k\pi$, falls $\alpha - \psi = 90^0$.

$\delta_1 - \delta_2 = (2k+1)\pi$, „ $\alpha + \psi = 90^0$.

Zu einem gegebenen α gehören also zwei Richtungen ψ symmetrisch zu den Hauptschwingungsrichtungen des Keiles. Je kleiner α, desto geringer die Differenz zwischen den beiden Werten von ψ. Für $\alpha = 0$ wird $\psi = \pi/2$ für alle Farben. Das ganze Gesichtsfeld soll also dunkel sein.

Es ist dies aber nicht genau der Fall; im Spektrum kommen Strahlen zusammen, welche die Nicols in verschiedenen Richtungen durchlaufen und daher eine etwas verschiedene Polarisationsebene haben. Nehmen wir an, daß die Polarisationsfelder der beiden Nicolschen Prismen „homozentrisch" sind[1]). Die Hauptschnitte der Nicols sollen mit den Hauptschwingungsrichtungen des Keiles zusammenfallen.

1) Obwohl dies nicht immer strenge erfüllt sein kann, wollen wir uns der Einfachheit halber mit dieser angenäherten Erklärung begnügen.



Betrachten wir jetzt Fig. 2, wo $O'P$ und $O''A$ die Hauptschnitte des Polarisators und des Analysators repräsentieren.

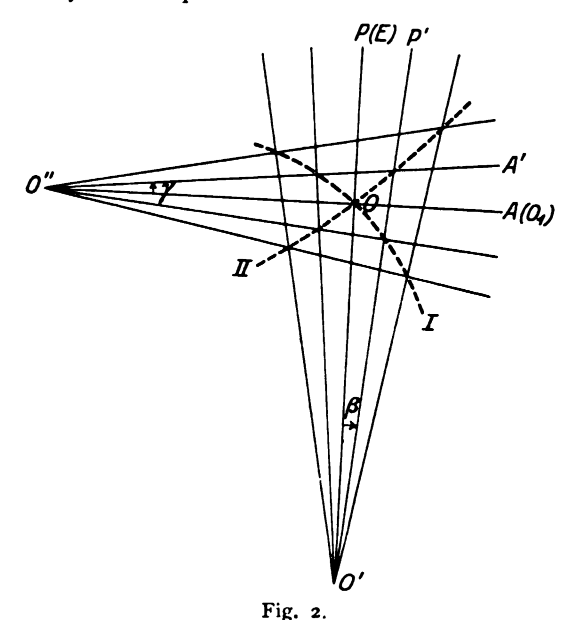


Fig. 2.

Setzt man $\alpha = 90^0 + \beta$, $\psi = \gamma$, so wird, wenn β und γ klein sind:

$$X = -\beta \cos \delta_1 + \gamma \cos \delta_2;$$
$$Y = -\beta \sin \delta_1 + \gamma \sin \delta_2.$$

Das Feld ist dunkel, wo:

$$\delta_1 - \delta_2 = 2k\pi \text{ und } \beta = \gamma;$$

oder:

$$\delta_1 - \delta_2 = (2k + 1)\pi \text{ und } \beta = -\gamma.$$

Der Ort der Punkte, wo $\beta = \gamma$, ist eine Kurve (I) durch O, der Ort der Punkte, wo $\beta = -\gamma$, ist eine andere Kurve (II), ebenfalls durch O.

Der Spalt des Spektroskops läßt nur einen Teil des Feldes hindurch. Betrachten wir zwei Lagen des Spaltes, beide parallel zu $O'P$ bzw. rechts und links von O.

In den beiden Lagen nimmt man zwei Systeme von Streifen wahr (Fig. 3). Zwischen beiden Systemen liegt ein Gebiet nahezu konstanter Intensität. Wo die Kurve I den Spalt schneidet, sind die Farben erlöscht, für welche

$$\delta_1 - \delta_2 = 2k\pi.$$

Wo die Kurve II den Spalt schneidet, sind die Farben erlöscht, für welche

$$\delta_1 - \delta_2 = (2k + 1)\pi.$$

Stellt man den Spalt in O, so ist die Mitte des Spaltes ganz dunkel und die Helligkeit nimmt beiderseits zu. Streifen treten dann nicht auf.

Dreht man den Polarisator ein wenig nach links, so wird $O'P'$ (Fig. 2) $\perp O''A$ und nimmt man die Erscheinung (Fig. 3b) wahr; eine kleine Drehung nach rechts führt zur Erscheinung a.

Eine kleine Drehung des Keiles hat dieselben Folgen.

Das Kennzeichen für die richtige Einstellung des ersten Keiles ist also folgendes: Man setze die beiden Nicols in den gekreuzten Stand, bzw. parallel und senkrecht zur Einfallsebene des Metallspiegels; man beobachtet also einen schwarzen Streifen in der Mitte des Kollimatorspaltbildes. Man stelle nun den Keil auf den Lichtweg zwischen den beiden Nicols und drehe denselben bis das Feld so dunkel wie möglich ist. Jetzt stelle man das Spektroskop wie oben angegeben worden ist und drehe den Keil bis das Streifensystem a in das System b übergeht.

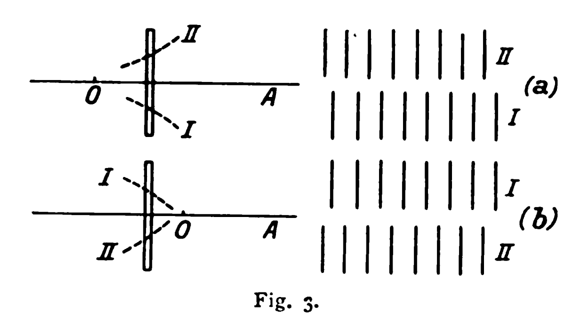


Fig. 3.

§ 2. Zur Erklärung der Erscheinungen, welche zu einem Kennzeichen für die richtige Einstellung des zweiten Keiles führen, nehmen wir zunächst an, daß diese Einstellung erreicht ist und daß also die optischen Achsen der beiden Keile zueinander senkrecht stehen. Nun bringen wir hinter dem Kompensator einen schmalen Spalt an. Jetzt verschieben wir den zweiten Keil so weit, bis die Phasendifferenz der Lichtkomponenten in der Mitte des Spaltes gleich Null wird.

Polarisator und Analysator werden in das Azimut 45°, bzw. 135° zur Einfallsebene gestellt. In der Mitte des Kollimatorspaltbildes nimmt man nun einen schwarzen Streifen wahr, den Spalträndern parallel, welcher sich bei einer geringen Drehung des Analysators nach einem der Spaltränder bewegt. Auch eine Drehung des zweiten Keiles hat eine solche Bewegung zur Folge.

Die beiden Erscheinungen ergeben ein neues Kennzeichen für den gekreuzten Stand der Nicols, somit ein Kennzeichen für die senkrechte Lage der optischen Achsen der Keile.

Die oben erwähnten Erscheinungen können durch folgende Überlegungen erklärt werden.

Das aus dem Polarisator heraustretende, linear polarisierte Licht wird in zwei gleich große, zueinander senkrechte Komponenten zerlegt; die eine dieser Komponenten durchläuft den ersten Keil als ordentlicher, den zweiten Keil als außerordentlicher Strahl.

Wir führen ein:

$\mu =$ der Winkel der beiden Keile.

$2b =$ die Breite des hinter dem Kompensator stehenden Spaltes (Kompensatorspalt).

ω und $\varepsilon =$ Brechungsverhältnisse des ordentlichen bzw. außerordentlichen Strahles.

Der ordentliche Strahl erhält beim Durchgang durch den ersten Keil eine Ablenkung $(\omega - 1)\mu$, im zweiten Keile eine Ablenkung $(\varepsilon - 1)\mu$ entgegengesetzter Richtung, im ganzen also $(\omega - \varepsilon)\mu = \alpha$. Die andere Komponente durchläuft den ersten Keil als außerordentlicher, den zweiten als ordentlicher Strahl und erhält daher eine Abweichung $= -\alpha$.

Jeder dieser Strahlenbündel würde nach Austritt aus dem Analysator in die Brennebene der Objektivlinse eine Beugungserscheinung nach Fraunhofer veranlassen. Die Zentra der Beugungsfiguren werden nicht zusammenfallen, weil die Bündel einen Winkel 2α einschließen. Die Amplitude der Lichtwirkung des einen Strahlenbündels in einer Richtung, welche einen Winkel Θ mit der Fernrohrachse bildet, wird angegeben durch:

$$\frac{b \sin p}{p}, \quad \text{wo} \quad p = \frac{\pi b (\alpha - \Theta)}{\lambda}.$$

Die Amplitude der Lichtwirkung des anderen Bündels in derselben Richtung ist ebenso:

$$\frac{b \sin q}{q}, \quad \text{wo} \quad q = \frac{\pi b (\alpha + \Theta)}{\lambda}.$$

(Die Amplitude des aus dem Polarisator tretenden Lichtes ist gleich 2 gestellt.) Die beiden Bündel interferieren mit einer Phasendifferenz π, und die Totalintensität wird somit:

$$I = b^2 \left\{ \frac{\sin p}{p} - \frac{\sin q}{q} \right\}^2.$$

Dieser Ausdruck wird $= 0$, wenn $p = q$, also $\Theta = 0$, und ist für andere Werte von Θ von Null verschieden.

Dreht man den Analysator um einen kleinen Winkel ν, so werden die Amplituden

$$\sqrt{2} \cos (45^0 + \nu) \quad \text{und} \quad \sqrt{2} \cos (45^0 - \nu)$$
$$\text{oder} \quad 1 - \nu \quad \text{bzw.} \quad 1 + \nu.$$

Die Intensität wird:

$$I = b^2 \left\{ (1 - \nu) \frac{\sin p}{p} - (1 + \nu) \frac{\sin q}{q} \right\}^2.$$

Wir schreiben:

$$\frac{\sin p}{p} = 1 - \frac{p^2}{6}; \quad \frac{\sin q}{q} = 1 - \frac{q^2}{6}$$

und finden:

$$I = b^2 \left\{ 2\nu + \frac{p^2 - q^2}{6} \right\}^2.$$

Für $I = 0$ findet man jetzt:

$$2\nu + \frac{p^2 - q^2}{6} = 0 \quad \text{oder} \quad \Theta = -3\nu \frac{\alpha \lambda^2}{\pi^2 b^2}.$$

Der schwarze Streifen steht also nicht mehr in der Mitte des Spaltbildes. Stellen wir die Nicolschen Prismen wieder in die gekreuzte Lage und drehen nun den zweiten Keil, so daß die optischen Achsen der Keile einen Winkel $90^0 + \beta$ bilden; β ist klein.

Die Amplituden der aus dem Kompensator tretenden Lichtbündel sind jetzt

$$\sqrt{2} \cdot \sqrt{1 + \sin 2\beta \cos \delta}$$

und

$$\sqrt{2} \cdot \sqrt{1 - \sin 2\beta \cos \delta},$$

wo $\delta =$ der Phasendifferenz der Strahlen in jedem der Keile ist.

Aus dem Analysator treten also Komponenten mit Amplituden:

$$\sqrt{2} \cdot \sqrt{1 + \sin 2\beta \cos \delta} \cdot \cos (45^0 + \beta)$$

und

$$\sqrt{2} \cdot \sqrt{1 - \sin 2\beta \cos \delta} \cdot \cos (45^0 - \beta)$$

oder:

$$(1 - \beta)(1 + \beta \cos \delta) \quad \text{und} \quad (1 + \beta)(1 - \beta \cos \delta).$$

Dieses Amplitudenverhältnis würde auch entstehen, wenn man, ohne den Keil zu drehen, den Analysator über einen Winkel ν gedreht hätte, so daß

$$\frac{1 + \nu}{1 - \nu} = \frac{(1 - \beta)(1 + \beta \cos \delta)}{(1 + \beta)(1 - \beta \cos \delta)}$$

oder

$$\nu = -\beta (1 - \cos \delta).$$

Eine Drehung des zweiten Keiles kann also eine Verschiebung veranlassen von derselben Größenordnung wie eine Drehung des Analysators.

Wir haben das Verhältnis ν/β gemessen und fanden bei vier Beobachtungsreihen die Werte: 0,98, 1,06, 1,00 und 1,02.

Man kann die oben beschriebenen Erscheinungen ausnutzen zur richtigen Einstellung des

zweiten Keiles und verfährt dann folgendermaßen:

Man stelle den Polarisator und den Analysator in das Azimut 45° bzw. 135°. Man stelle den zweiten Keil so, daß die Phasendifferenz in der Mitte des Kompensatorspaltes = 0 wird, und drehe den Keil, bis der schwarze Streifen im Kollimatorspaltbilde gerade in der Mitte dieses Bildes steht. Die Einstellung ist dann richtig.

§ 3. Messungen mit dem Kompensator.

Zur Analyse elliptisch polarisierten Lichtes bestimmt man zuerst die Phasendifferenz, und stellt dazu das Fernrohr ein auf das Bild des Kompensatorspaltes. Man dreht den Analysator und verschiebt den beweglichen Keil des Kompensators, bis in der Mitte des Spaltbildes ein schwarzer Streifen (Kompensatorstreifen) sichtbar wird. Eine Verschiebung des Keiles hat eine Verschiebung dieses Streifens zur Folge, während eine Drehung des Analysators eine Aufhellung des Streifens veranlaßt. Eine Verschiebung des Streifens um 0,01 mm, korrespondierend mit einer Phasendifferenz $= 0{,}003\ \lambda$, läßt sich noch bestimmen.

(In die Brennebene des Objektives wird nach Reeser[1]) auch noch ein Spalt gestellt, welcher das nach wiederholter Reflexion an den Endflächen der Keile ins Fernrohr tretende Licht beseitigt. Der Kompensatorstreifen wird dadurch sehr dunkel und scharf.)

Nachdem also die Phasendifferenz bestimmt worden ist, stellt man das Fernrohr ein auf das Kollimatorspaltbild und dreht den Analysator, bis der Kollimatorstreifen in der Mitte dieses Spaltbildes steht.

Die mittleren Werte zweier Reihen von je 8 Beobachtungen sind nie mehr als 2′ verschieden.

Der Fehler im Azimut der wiederhergestellten Polarisation beträgt also nicht mehr als 2′.

Die beschriebene Methode ist besonders wertvoll, wo es sich um kleine Änderungen des Amplitudenverhältnisses handelt, und ist dazu von dem einen von uns angewandt worden zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Metallreflexion[2]).

1) Reeser, Dissertation, Amsterdam 1921. Arch. Néerl., Série III A, T. VI, 1922.
2) J. Ellerbroek, Dissertation, Amsterdam 1926. Archives Néerlandaises (im Erscheinen begriffen).

(Eingegangen 4. Juni 1926.)

„Über den Austritt von Elektronen aus kalten Metallen".

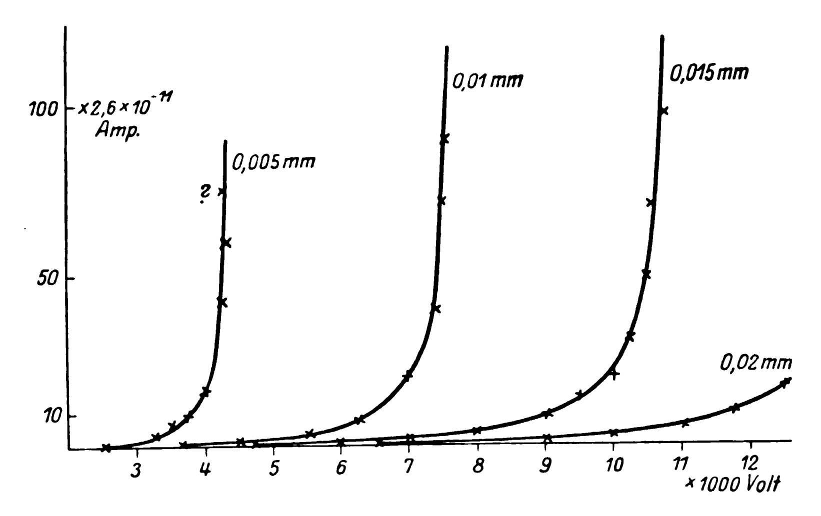
Vorläufige Mitteilung.

Von Franz Rother.

Die Untersuchungen über den Elektrizitätsübergang bei kleinen Elektrodenabständen haben bisher zu keinen eindeutigen Ergebnissen geführt. Es zeigte sich, daß bei sehr kleinen Abständen durch die elektrischen Felder Metallteilchen aus den Elektrodenoberflächen losgerissen wurden, welche die Messungen mehr oder minder beeinflußten. Durch Benutzung eines hochempfindlichen Galvanometers als Strommeßinstrument konnten diese Störungserscheinungen näher studiert werden. Durch weitere Entgasung der Metalle im Hochvakuum mit den besten Hilfsmitteln der Hochvakuumtechnik und besonders durch das Schmelzen der Elektroden unter den gleichen Bedingungen konnten diese Störungserscheinungen weitgehend beseitigt werden, so daß reproduzierbare Entladungscharakteristiken aufgenommen werden konnten. Aus einer sehr großen Zahl so gewonnener Meßreihen sei nachstehend (Figur 1) eine wiedergegeben. Es wurden Felder bis zu 8×10^6 Volt/cm erreicht. Die oben an den Kurven stehenden Zahlen bedeuten die Elektrodenabstände (stumpfe Tantal-Spitze gegen sphärische Fläche) in Millimetern.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wurde der von Lilienfeld beschriebene Aeonaeffekt studiert. Es konnte gezeigt werden, daß der vom Verfasser unter besten Versuchsbedingungen verwirklichte Stromübergang bei kleinen Elektrodenabständen lückenlos in den Aeonaeffekt, von dem bisher keine Charakteristik veröffentlicht ist, übergeführt werden kann. Dabei zeigte sich, daß der von Lilienfeld beschriebene Effekt ebenso wie die früheren Messungen des Verfassers und anderer Forscher aus einer Überlagerung bzw. Zusammenwirkung verschiedener Erscheinungen bestehen. In der nun verwirklichten reinsten Form erfordert auch der Aeonaeffekt viel höhere Felder, als die von Lilienfeld angewendeten. Im reinsten Zustand entspricht er den Versuchsbedingungen, wie sie Lilienfeld bei seinen, als „vergiftet" bezeichneten Elektroden fand.

Sind bei den vorliegenden Untersuchungen die Versuchsbedingungen so, daß die beschriebenen Störungen (auf deren Mannigfaltigkeit hier nicht eingegangen werden kann) nicht restlos beseitigt sind, so können von dem von verschiedenen Forschern beobachteten Stromübergang bei kleinen Elektrodenabständen beliebige Charakteristiken erhalten werden. Unter Umständen kann sogar das Ohmsche und das $V^{3/2}$-



Gesetz beobachtet werden. Es läßt sich zeigen, daß hier eine Überlagerung verschiedener Effekte bzw. Störungen vorliegt. Der Effekt in der reinsten Form kann lückenlos in den Aeonaeffekt übergeführt werden, so daß nachweisbare Röntgenstrahlung und das typische blaugraue, polarisierte Brennflecklicht der Aeonastrahlung auftritt. Geht man mit den Feldern noch höher, so kommt man kontinuierlich zum Einsetzen einer Funkenentladung im extremen Vakuum.

Durch Einwirkung eines kräftigen Magneten werden die bei den kleinen Elektrodenabständen übergehenden Ströme beeinflußt. Hieraus, aus der Entstehung von Röntgenstrahlung und aus der Höhe der benötigten Felder kann mit Sicherheit auf einen, durch die Versuchsbedingungen nun in großer Reinheit dargestellten, Elektroneneffekt geschlossen werden.

Literatur.

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **11**, 961, 1910; **22**, 422, 1921; **24**, 109, 1923; Zeitschr. f. Phys. **4**, 363, 1921; **31**, 882, 1925.

2) H. Rohmann, Physik. Zeitschr. **21**, 417, u. 699, 1920; Zeitschr. f. Phys. **31**, 311, 1925; **34**, 94, 1925.

3) F. Rother, Physik. Zeitschr. **12**, 671, 1911; **23**, 423, 1922; Ann. d Phys. **44**, 1238, 1914; Ber. d. sächs. Ges. d. Wissensch. **65**, 214, 1913.

4) J. E. Lilienfeld, Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. **72**, 31, 1920; Physik. Zeitschr. **23**, 506, 1922; Zeitschr. f. Phys. **15**, 46, 1923.

5) W. Schottky, Zeitschr. f. Phys. **14**, 83, 1923.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 12. Juni 1926.)

Die Größe des luftelektrischen Konvektionsstromes.

Von Wilhelm Schmidt.

E. v. Schweidler hat[1]) den Betrag des „Ebertschen" Konvektionsstromes auf Grund der Austauschtheorie ermittelt. Über Aufforderung gebe ich hier eine Neuberechnung wieder[2]), die auch den neueren Ergebnissen über die Abhängigkeit der Größe des Austausches von der Höhe z über dem Boden gerecht wird und keine besondere Annahme über das senkrechte Gefälle der Ladungsdichte verlangt. Diese letztere sei mit σ bezeichnet, die Dichte des aufwärtsgerichteten Konvektionsstromes mit $\mathfrak{S}$; dann gilt:

$$\mathfrak{S} = -\frac{A}{\varrho} \cdot \frac{d\sigma}{dz} \quad (\varrho = \text{Luftdichte}). \qquad (1)$$

1) Über die Aufrechterhaltung der negativen Erdladung usw. Ann. d. Phys. (4), **63**, 727, 1920.

2) W. Schmidt, Der Massenaustausch in der freien Luft usw., Hamburg 1925.

Beobachtungen haben ergeben, daß die Abhängigkeit des A, der „Größe des Austausches", von der Erhebung über den Boden am besten dargestellt wird durch

$$A(z) = A(1) \cdot z^{6/7} \quad (A(1) \text{ in der Höhe } z = 1). \qquad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt

$$\sigma(z) = -7 \cdot \varrho \cdot \mathfrak{S} \cdot z^{1/7}/A(1) + C.$$

Betrachten wir nun eine Schicht bis zur Höhe Z über dem Boden, so ergibt sich leicht:

$$\sigma(z) = \sigma(Z) + 7 \cdot \varrho \cdot \mathfrak{S} \cdot (Z^{1/7} - z^{1/7})/A(1).$$

Die mittlere Raumladungsdichte der ganzen Schicht wird:

$$\bar{\sigma} = \int_0^Z \sigma\, dz / Z = \sigma(Z) + \frac{7}{8} \cdot \varrho \cdot \mathfrak{S} \cdot Z^{1/7}/A(1)$$

und mit Berücksichtigung von (2):

$$= \sigma(Z) + \frac{7}{8} \cdot \varrho \cdot \mathfrak{S} \cdot Z/A(Z)$$

schließlich:

$$\mathfrak{S} = (\bar{\sigma} - \sigma(Z)) \cdot \frac{8}{7} \cdot \frac{1}{\varrho} \cdot A(Z)/Z.$$

Wir vergrößern die rechte Seite sicher, wenn wir $\sigma(Z) = 0$ setzen, also wird

$$\mathfrak{S} < \bar{\sigma} \cdot \frac{8}{7} \cdot \frac{1}{\varrho} \cdot A(Z)/Z. \qquad (3)$$

Darin sind nun auf Grund der Beobachtungen bestimmte Zahlenwerte einzusetzen. Z sei $= 1,5 \cdot 10^5$ cm angenommen. Ballonbeobachtungen weisen in der Schicht bis dorthinauf auf $\bar{\sigma} = 1,3 \cdot 10^{-9}$ stat. Einh.; unter mittleren Bedingungen (Temperatur der Luft am Boden 10,6° C, Barometerstand 762 mm Hg) wird

$$\varrho = 1,145 \cdot 10^{-3};$$

$A(Z)$ hat im Mittel einen eher unter 100 Einheiten liegenden Wert. Aus (3) folgt dann:

$$\mathfrak{S} < 0,87 \cdot 10^{-9} \text{ stat. Einh./cm}^2\text{sec.}$$

Der Ebertsche Konvektionsstrom ist also nach dieser schärferen Neuberechnung im Mittel bestimmt nicht größer als der achthundertste Teil des anzunehmenden mittleren Leitungsstromes (rund $7 \cdot 10^{-7}$).

Wien, Hochschule für Bodenkultur, Lehrkanzel für Meteorologie.

(Eingegangen 21. April 1926.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die diskontinuierlichen Entladungen.

Von Giorgio Valle.

I. Einleitung.

§ 1. Vorbemerkungen. Die in einer Entladungsröhre vor sich gehende Elektrizitätsentladung kann unter besonderen Verhältnissen bei konstanter elektromotorischer Kraft oder bei konstanter Elektrizitätszufuhr zeitlich periodische Veränderungen aufweisen; sie heißt dann diskontinuierlich.

Dieser Vorgang darf nicht mit einer Entladungsschwingung verwechselt werden, da eine solche nur dann auftreten kann, wenn die Entladungsstrecke einem schwingungsfähigen Stromkreise angehört. Es entsteht dann unter Umständen eine periodische elektromotorische Kraft bestimmter Frequenz, welche sich zu der konstanten elektromotorischen Kraft der Stromquelle addiert und die Entladung schon deshalb zeitlich veränderlich macht. Wenn dabei das Bestehen einer elektrischen Gasentladung als notwendig für das Auftreten der Schwingung anzusehen ist und diese Entladung überdies noch bestimmte Eigenschaften besitzen muß, damit die Schwingung wirklich zustande komme, so ist die Hauptursache der Erscheinung jedoch immer darin zu suchen, daß im Stromkreise Wechselströme bestimmter Perioden entstehen können.

Die Hauptursache des Auftretens disk. Entl. liegt im Gegenteile ausschließlich in der Eigenschaft, welche eine leuchtende Gasentladung besitzt, sich bei einer Elektrodenspannung zu zünden (Zündspannung), die höher ist als diejenige, bei welcher sie unbedingt erlöschen muß (Löschspannung). Damit ist zugleich gesagt, daß das Auftreten disk. Entl. eine allgemeine Eigenschaft des selbständigen Elektrizitätsdurchganges durch Gase ist und daß dieser Vorgang in erster Linie von den besonderen Verhältnissen in der vom Strome durchflossenen Gasstrecke abhängt. Die Art und Weise, wie an den Elektroden der Entladungsröhre der Strom zugeführt wird, muß selbstverständlich auch bei disk. Entl. auf den Vorgang ihre Wirkung ausüben und es hängt letzten Endes davon ab, ob überhaupt dieser Vorgang bestehen kann oder nicht. Trotzdem sind die Verhältnisse hier denen bei Entladungsschwingungen entgegengesetzt; die zeitlich periodische Veränderung ist bei Schwingungen durch elektromagnetische Vorgänge im Stromkreise verursacht; bei disk. Entl. dagegen durch jene eigentümlichen Prozesse, welche mit der Ionenkonvektion und mit der Ionisierung durch Ionenstoß in der Gasstrecke zusammenhängen.

Darum ist auch das Studium der disk. Entl. viel geeigneter als dasjenige der Entladungsschwingungen, uns wesentliche Aufschlüsse über die Einzelheiten der zuletzt genannten Prozesse zu verschaffen. Dieser Umstand ist nicht immer genügend berücksichtigt worden; das mag auch vielleicht verursacht haben, daß die in Rede stehende Erscheinung in ihren Einzelheiten wenig bekannt ist. Von älteren Berichten von G. Wiedemann (82) und A. Winkelmann (85) abgesehen, sind die disk. Entl. bis



jetzt nur im Marxschen Handbuch der Radiologie von E. Gehrcke (11) behandelt worden, aber auch dort sehr unvollständig.

Disk. Entl. sind auch manchmal tatsächlich mit Schwingungen verwechselt worden (§ 15), offenbar infolge der zwischen beiden Vorgängen trotz der prinzipiellen Verschiedenheit sich ergebenden Berührungspunkte. Diese Verwechslung hat erstens dazu geführt, daß auf disk. Entl. Bedingungen übertragen worden sind, welche nur für reine Schwingungen ohne Bedenken hätten angewendet werden dürfen (§ 7). Zweitens ist dadurch eine zweideutige Nomenklatur entstanden, welche für das richtige Verständnis der Spezialliteratur hinderlich ist und unbedingt beseitigt werden muß (§ 10 u. § 15).

Oft ist auch der Umstand vernachlässigt worden, daß eine Untersuchung über disk. Entl. die Erforschung der charakteristischen Eigenschaften des Elektrizitätsdurchganges in Gasen in erster Linie zum Zwecke haben muß. Zu diesem Behufe hätte stets die Art der Stromzuführung an den Elektroden die denkbar einfachste sein sollen, um den Einfluß des äußeren Stromkreises auf ein Minimum zu reduzieren und die untersuchte Entladungserscheinung in der reinsten Form zu erhalten. Durch Anwendung von Leiterstücken mit beträchtlicher Selbstinduktion (A. Righi (48)), durch Vorschalten von Funkenstrecken (J. Würschmidt (86, 87)), ja selbst durch Benützung von Entladungsröhren mit Kapillarverengungen oder mit sonstigen Anomalien (R. Reiger (36), J. Würschmidt (86, 87)) konnte eine allgemeine Kenntnis der Vorgänge bei disk. Entl. sicher nicht erreicht werden. Die auf diese Weise erzielten, manchmal jedenfalls sehr wertvollen, aber stets verwickelten und oft einander widersprechenden Resultate können erst mit Hilfe der unter den einfachsten Versuchsbedingungen gewonnenen Erfahrungen über die reine Erscheinung richtig beurteilt werden. Selbst das gelingt jedoch nicht immer.

§ 2. Allgemeines über diskontinuierliche Entladungen. Die Funktion der Entladungsstrecke im Stromkreise ist eine zweifache. Zuerst stellt sie einen zeitlich und mit der Elektrodenspannung nach verwickelten Gesetzen veränderlichen Widerstand dar. Zweitens ist das von den Elektroden, dem Gase und den Glaswänden gebildete System ein Kondensator, dessen Kapazität eigentlich in noch unbekannter Weise von den elektrischen Verhältnissen im Gase (hauptsächlich von der Verteilung der Raumladungen) abhängen muß, aber in erster Annäherung als konstant angesehen werden darf (J. Würschmidt (86, 88)). Die Selbstinduktion in der vom Strome durchlaufenen Gasstrecke ist zu gering, um in Betracht zu kommen[1]). Die Entladungsstrecke ist somit wie ein nach den erwähnten komplizierten Gesetzen veränderlicher induktionsfreier Widerstand zu behandeln, dem eine bestimmte Kapazität durch widerstandslose Drähte parallel geschaltet ist.

An den Elektroden einer solchen Vorrichtung kann Strom zugeführt werden nach irgendeinem Gesetze. Die einfachsten Bedingungen für das Auftreten disk. Entl. können aber nur dadurch erzielt werden, daß die Entladungsstrecke mit der Gleichstromquelle entweder durch einen selbstinduktionslosen Widerstand oder durch eine einen Sättigungsstrom liefernde Glühkathodenröhre verbunden wird. Im ersten Falle wirkt im Stromkreise eine konstante elektromotorische Kraft (diejenige der Gleichstromquelle), im zweiten Falle ergibt sich eine zeitlich konstante Elektrizitätszufuhr an den Elektroden, welche der Stromstärke des erzeugten Sättigungsstromes entspricht.

Die disk. Entl. entsteht in beiden Fällen auf folgende Weise: Beim Stromschluß ladet sich die Kapazität zuerst auf, bis die Elektrodenspannung den Wert der Zündspannung der in Betracht kommenden Entladungsform erreicht und dieselbe einsetzen kann. Dadurch verändern sich die Verhältnisse im Stromkreise bedeutend, weil der Widerstand der Entladungsstrecke rasch abnehmen muß. Bei einer mäßigen Elektrizitätszufuhr an den Elektroden nimmt dann auch die Elektrodenspannung stark ab und es muß, wenn dieselbe unter den Wert der Minimalspannung herabgesunken ist, die Entladung erlöschen. Die Elektrodenspannung kann infolgedessen wiederum normalerweise bis zum Einsetzen einer neuen Partialentladung ansteigen, wodurch das Weiterbestehen des diskontinuierlichen Vorganges ermöglicht wird. Die Elektrodenspannung schwingt dabei zwischen dem Werte der Minimalspannung und demjenigen der Zündspannung beständig hin und her; der Zustand der Entladungsstrecke ist einem während einer beliebig langen Zeit ununterbrochen sich wiederholenden irreversiblen Kreisprozesse unterzogen.

Die Periode eines solchen Prozesses ist von dem Werte der Kapazität der Entladungsröhre abhängig. Bei Verwendung eines Ohmschen Vorschaltwiderstandes kommen außerdem als charakteristische, von den Eigenschaften des äußeren Stromkreises abhängigen Bestimmungsparameter der Betrag R dieses Widerstandes und die elektromotorische Kraft E der Strom-

1) Die von J. Herweg (18) eingeführte „scheinbare Selbstinduktion" einer Entladungsröhre (§ 15) steht damit in keiner Beziehung.



quelle in Betracht. Bei Verwendung einer Glühkathodenröhre tritt an die Stelle dieser zwei Größen einfach die Stärke i des erzeugten Sättigungsstromes als einziger aber völlig ausreichender Bestimmungsparameter auf (§ 5).

3. Ältere Arbeiten über diskontinuierliche Entladungen. Die am Ende des vorigen Paragraphen erwähnte Abhängigkeit der Periode von dem Werte des Vorschaltwiderstandes war schon J. P. Gassiot (8, 9), dem Entdecker der hier in Rede stehenden Erscheinungen, qualitativ bekannt. Mit Hilfe eines rotierenden Spiegels konnte nämlich Gassiot im Jahre 1860 den Nachweis erbringen, daß die scheinbar gleichmäßig in einem verdünnten Gase vor sich gehende Entladung einer Hochspannungsbatterie in Wirklichkeit aus einer Reihe aufeinanderfolgender Partialentladungen bestand. Gassiots Entdeckung kam damals nicht überraschend, weil sie mit den zu jener Zeit herrschenden theoretischen Ansichten über die ausnahmslos disruptive Natur der Gasentladungen im Einklang stand.

Die Frequenz der Gassiotschen Entladung nahm mit Verminderung des Widerstandes rasch zu. Bei kleinerem Widerstande konnte infolgedessen die Diskontinuität der Entladung mit dem rotierenden Spiegel nicht mehr nachgewiesen werden; daß trotzdem diese Entladung als diskontinuierlich angesehen werden durfte, glaubte man damals allgemein (W. Spottiswoode u. S. F. Moulton (57), Warren de la Rue u. H. Müller (75—77), G. Wiedemann (82), G. Wiedemann u. R. Rühlmann (84)).

Diese Ansicht ist erst im Jahre 1879 von W. Hittorf (19) widerlegt worden. Er konnte nämlich immer einen kritischen Wert des Vorschaltwiderstandes mit genügender Schärfe auffinden, dessen Unterschreitung die früher noch unzweifelhaft disk. Entl. plötzlich in eine neue Form überführte, die im rotierenden Spiegel, auch bei großer Rotationsgeschwindigkeit, sich als kontinuierlich erwies. Den Beweis der Existenz dieses Überganges und folglich des Vorhandenseins einer neuen, von der Gassiotschen Entladung verschiedenen Batterieentladung gewann Hittorf dadurch sehr leicht, daß er einen Kondensator der Entladungsstrecke parallel schaltete. Die künstliche Erhöhung der Kapazität der Entladungsröhre hatte auf den Übergangswert des Vorschaltwiderstandes nur eine verhältnismäßig kleine Wirkung (§ 5); die Frequenz der disk. Entl. nahm aber gleichzeitig so bedeutend ab, daß der Übergang zur stetigen Entladung durch eine sehr auffallende Veränderung des Gesamtbildes im rotierenden Spiegel gekennzeichnet war. Auch der vom parallelgeschalteten Kondensator emittierte Ton hörte beim Übergange zur stetigen Entladung plötzlich auf, während bis dahin ein noch lange nicht der Hörbarkeitsgrenze benachbarter Ton zu vernehmen war. Der von Hittorf benutzte Kondensator behielt nach dem Übergange zur neuen Entladungsform seine Ladung bei; das konnte ebenfalls als ein Beweis der nach Hittorf unzweifelhaft bestehenden Stetigkeit dieser Entladungsform angesehen werden.

Die in den unmittelbar darauffolgenden Jahren veröffentlichten Arbeiten verschiedener Forscher befaßten sich trotzdem fast ausschließlich mit der Diskussion und der Widerlegung der von Hittorf ausgesprochenen Ansicht, welche mit der damals angenommenen Theorie der Entladungen unvereinbar war. Es sind hier die Arbeiten von G. Goldstein (13), E. Wiedemann (78, 79), E. Wiedemann u. G. C. Schmidt (81) in erster Linie zu nennen. Keine neue Tatsache konnte aber dadurch ans Licht gebracht werden, welche gegen die Ergebnisse Hittorfs hätte gelten können. Diese Polemik hat nun bloß historisches Interesse, denn die so sehr bestrittene Frage über die Stetigkeit der bei kleinem Widerstande vor sich gehenden Batterieentladung war schon 1883 durch eine sorgfältige systematische Experimentaluntersuchung von H. Hertz (17) im Sinne der Hittorfschen Ansichten endgültig erledigt worden. Heute ist überdies das Auftreten kontinuierlicher Glimmentladungen durch die Ionentheorie restlos erklärt. Darauf folgende Arbeiten von M. Cantor (25) und hauptsächlich diejenigen von O. Lehmann (24—29), welcher noch immer die Diskontinuität aller Gasentladungen als sichergestellt ansehen wollte, sind nur der Vollständigkeit wegen hier zu nennen. Tatsächlich wußte man anfangs des neuen Jahrhunderts über disk. Entl. fast ebensoviel als aus den Abhandlungen Hittorfs (19, 20) zu entnehmen war.

Wenn man bloß die Erscheinungen in Betracht ziehen will, welche, wie bei Hittorf, durch Anwendung eines selbstinduktionslosen Stromkreises mit veränderlichem Widerstande und parallelgeschaltetem Kondensator erzeugt werden können, so kann wohl gesagt werden, daß auch die 1902 von A. Righi veröffentlichte Experimentaluntersuchung „über die akustischen Erscheinungen bei Kondensatoren“ (47. 48) nichts wesentlich Neues in bezug auf unseren Gegenstand ans Licht gebracht hat. Neu war hingegen die von Righi (48) ausgebaute annähernde Theorie der disk. Entl., welche später G. Valle (64) erweiterte und die in ihrer neuen Form im § 5 zusammengefaßt ist.

Ein besonderes Interesse verdient außerdem die von Righi bei seinen Versuchen beobachtete Tatsache, daß disk. Entl. auch dann in derselben Weise und mit denselben Eigenschaften erzeugt werden können, wenn eine durch Metalldämpfe leitend gemachte Flamme die Entladungsröhre ersetzt.

Wenn verhältnismäßig starke Selbstinduktionen im Stromkreise eingeschaltet waren, beobachtete Righi eine sehr verwickelte und nicht allgemein präzisierbare Abhängigkeit der Frequenz von der Selbstinduktion und von den übrigen Konstanten des Stromkreises. Daß diese Erscheinungen fast immer durch das Auftreten gedämpfter Entladungsschwingungen (§ 15) bewirkt waren, ergibt sich ohne weiteres aus der Form der von Righi mit der Braunschen Röhre aufgenommenen Entladungsstromkurven. Mit der hier erwähnten Arbeit Righis kann die erste Periode der Studien über disk. Entl. als abgeschlossen betrachtet werden.

II. Elementare Theorie der diskontinuierlichen Entladungen.

§ 4. Die Entladungsgattungen und ihre Charakteristiken. In einer bestimmten, durch Elektroden-Material, -Form und -Lage, Gasart, Gasdruck und Temperatur charakterisierten Entladungsröhre sind im allgemeinen verschiedene Entladungsgattungen oder -arten als zeitlich konstante (kontinuierliche) Vorgänge möglich. Dabei kommen zuerst drei Hauptarten der selbständigen Entladung in Betracht: die Townsend-Entladung, die Glimmentladung und die Bogenentladung. Valle (64) unterscheidet jedoch selbst im Gebiete der Glimmentladung mehrere Entladungsgattungen je nach der Verteilung der leuchtenden Ionisierungspartien im Raume zwischen den Elektroden. Die Glimmentladung mit dunklem Rumpfe und diejenige mit einer ungeschichteten oder einer geschichteten positiven Säule sind, nach Valle, als verschiedene Entladungsgattungen anzusehen. Letztere ist sogar jedesmal als eine neue Entladungsgattung zu betrachten, wenn bei wachsender Stromstärke die Schichtenzahl sich um eins erhöht (70). Versuche, wovon später die Rede sein wird (§ 16), haben die Richtigkeit dieser letzten Annahme bewiesen. Die Tatsache, daß der Potentialverlauf im Glimmstrom durch die Raumladungsverteilung längs der Achse bedingt ist, steht übrigens damit in vollem Einklange. Der Vollständigkeit wegen muß auch die Entladung, welche bei geringer Elektrodenspannung vor dem Einsetzen der leuchtenden Entladung mit einer fast verschwindenden Stromstärke besteht, als eine besondere Entladungsgattung angesehen werden. Wir werden sie im folgenden kurz als dunkle Entladung bezeichnen.

Jede Entladungsgattung besitzt eine besondere statische Charakteristik. Als statische Charakteristik ist ausschließlich diejenige Beziehung $I = I(V)$ zu verstehen (Valle, (65, 66)), welche zwischen der Elektrodenspannung V und der Entladungsstromstärke I besteht, wenn die eine dieser Größen so langsam (unendlich langsam) verändert wird, daß nur Gleichgewichtszustände nacheinander durchlaufen werden können. Wenn man die graphische Darstellung ins Auge faßt, so kann die statische Charakteristik auch als die Grenzkurve definiert werden, welcher die dynamische Charakteristik (s. weiter unten) bei unendlich langsam werdenden Veränderungen von V oder I sich nähert. Oft ist es bequemer, anstatt I die Leitfähigkeit λ der Entladungsstrecke, eine eigentlich nur durch die Gleichung

$$\lambda = \frac{I}{V} = \frac{I(V)}{V} = \lambda(V)$$

definierte Größe als Zustandsfunktion einzuführen.

Der Begriff der statischen Charakteristik gestattet uns eine allgemeine Definition der Entladungsgattungen anzugeben. Als besondere Entladungsgattung oder -art soll jeder Entladungsvorgang angesehen werden, dem ein bestimmter, zwischen zwei Grenzpunkten ununterbrochen verlaufendes Kurvenstück als statische Charakteristik entspricht. Von zwei in einer Röhre möglichen Entladungsarten werden wir immer diejenige als die stärkere bezeichnen, deren statische Charakteristik eine größere Gasleitfähigkeit zu erkennen gibt. Die schwächste Entladungsgattung, die dunkle Entladung, besitzt insoweit eine statische Charakteristik, als auch bei den kleinsten Elektrodenspannungen stets eine schwache unselbständige Strömung infolge der von der durchdringenden Strahlung besorgten Ionisierung in einem Gase besteht. In den Fig. 3 (S. 485) und 4 (S. 487) ist der Einfachheit halber die entsprechende sehr kleine Stromstärke gleich Null gesetzt. Infolgedessen spielt die Ordinatenachse die Rolle der statischen Charakteristik der dunklen Entladung, und zwar vom Ursprunge ausgehend bis zu demjenigen Werte A_0 der Elektrodenspannung, welcher das Einsetzen einer, auch nur vorübergehend bestehenden leuchtenden Entladung ermöglicht (Zündspannung der leuchtenden Entladung).

Auch jede statische Charakteristik der stärkeren Entladungsarten besitzt zwei Grenzpunkte, von denen der erste (Elektrodenspannung $= M$)

einer kleineren, der zweite (Elektrodenspannung $= A$) einer größeren Entladungsstromstärke entspricht. A stellt die Spannung dar, welche statisch (d. h. sehr langsam) erreicht werden muß, damit bei kontinuierlichem Bestehen der entsprechenden Entladungsart das plötzliche, auch nur vorübergehende Auftreten einer stärkeren Entladungsart möglich werde. Diese Spannung A bezeichnen wir darum als statische Zünd- oder Anfangsspannung der eben einsetzenden stärkeren Entladungsarten. So gilt A_0 (oberer Grenzpunkt der statischen Charakteristik der dunklen Entladung) als Zündspannung der leuchtenden Entladung überhaupt. Diese Definition entspricht derjenigen, welche E. Mauz u. R. Seeliger (30) für diese Größe gegeben haben. M stellt diejenige Spannung dar, bei welcher die in Betracht gezogene kontinuierliche Entladungsart bei statisch abnehmender Stromstärke als stabiler Vorgang nicht mehr bestehen kann und unbedingt in eine schwächere, auch nur vorübergehend auftretende Entladungsart übergehen muß. Die Spannung M soll darum zweckmäßig als statische Löschspannung der betrachteten Entladungsart bezeichnet werden. Sie entspricht der kleinsten Stromstärke, bei welcher die theoretischen Bedingungen für das stationäre Auftreten einer besonderen Entladungsart eben noch erfüllt sind. Sie darf demzufolge mit einer Minimalspannung nicht verwechselt und bei fallender statischer Charakteristik überhaupt nicht mit diesem Namen bezeichnet werden.

Nach den hier gegebenen Definitionen liegt die statische Zündspannung einer bestimmten Entladungsart auf der statischen Charakteristik einer schwächeren Entladungsart; ihre statische Löschspannung liegt dagegen auf der eigenen statischen Charakteristik. Der statischen Zündspannung entspricht darum gewöhnlich eine kleinere Entladungsstromstärke als der Löschspannung. Die betrachtete Entladungsart kann im Zwischengebiete der Stromstärke nur als veränderlicher Vorgang (Partialentladung) bei rasch sich abspielenden Prozessen auftreten. Sie durchläuft dann eine Charakteristik, welche von der statischen verschieden ist und als dynamische Charakteristik zweckmäßig bezeichnet wird. Die Zünd- und die Löschspannung sind dann auch von den entsprechenden statischen Werten verschieden und zusammen mit der dynamischen Charakteristik von der Art und der Raschheit des Prozesses abhängig.

§ 5. Elementare Theorie der diskontinuierlichen Entladungen. Die dynamischen Charakteristiken zweier Entladungsgattungen können Teile besitzen, welche demselben Gebiete der Elektrodenspannung angehören. Die Entladungsstromstärken, die einem und demselben Werte der Elektrodenspannung entsprechen, sind dann verschieden. Bei disk. Entl. tritt diese Tatsache dadurch hervor, daß während eines Teiles der Periode (Ladungsperiode τ_1) die eine Entladungsgattung besteht und die Spannung bis zur dynamischen Zündspannung einer anderen Entladungsgattung ansteigt; in dem nächstfolgenden Teile der Periode (Entladungsperiode τ_2) hingegen diese zweite Entladungsgattung besteht. Hier nimmt die Spannung wiederum ab, bis die entsprechende dynamische Löschspannung erreicht ist. Die dynamische Charakteristik dieses irreversiblen Kreisprozesses gehört somit während der Ladungsperiode der einen, während der Entladungsperiode der anderen Entladungsgattung an und kann durch eine geschlossene Kurve ($A' \xi M' V' A'$, Fig. 3) dargestellt werden. Die Richtung des Prozesses ist dadurch gegeben, daß die

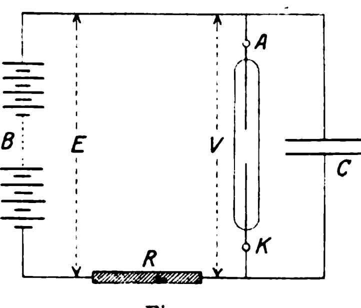


Fig. 1.

Spannung bei der schwächeren Entladungsgattung ansteigt. Gewöhnlich ist diese letzte Entladungsgattung einfach die dunkle Entladung; das geschieht jedoch nicht immer (§ 16). Darum wird in der elementaren Theorie von Valle (64) auch der allgemeine Fall behandelt, daß zwei nicht näher präzisierte Entladungsgattungen am Vorgange teilnehmen.

Der dabei vorausgesetzte einfache Stromkreis ist in der Fig. 1 dargestellt. Das Schaltungsschema entspricht den im § 2 angeführten Kriterien. Die Kapazität der Entladungsröhre ist durch einen mit widerstandslosen Leitungen parallelgeschalteten Kondensator ersetzt, dem selbstverständlich noch die eventuell bei den Versuchen verwendete Zusatzkapazität hinzuzufügen ist (Gesamtkapazität $= C$). Bedeuten $\lambda_1 (V)$ die Leitfähigkeit der Entladungsstrecke in der Ladungsperiode τ_1, $\lambda_2 (V)$ diejenige in der Entladungsperiode τ_2, A und M die Zünd- bzw. Löschspannung der stärkeren (während der Entladungsperiode bestehenden) Entladungsgattung, so ergibt sich aus den elementaren elektrodynamischen Ansätzen für die Gesamtperiode des diskontinuierlichen Vorganges:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 = -CR \left\{ \int\limits_A^M \frac{dV}{R\lambda_1(V)V - (E - V)} + \right.$$

$$\left. + \int\limits_M^A \frac{dV}{R\lambda_2(V)V - (E - V)} \right\}.$$

Dabei sind im allgemeinen A und M, λ_1 und λ_2 von der Raschheit der Spannungsänderung, also implizite, von den elektrischen Konstanten des Stromkreises: E, R und C abhängig. Vor allem sind aber λ_1 und λ_2 unbekannte Funktionen von V. Das macht die Ausführung der Integration unmöglich.

Um trotzdem eine wenigstens die Hauptzüge der Erscheinungen wiedergebende Theorie zu gewinnen, macht Valle (64) die von der Righischen etwas verschiedene Annahme, daß die Funktionen λ_1 (V) und λ_2 (V) durch zwei von der Integrationsvariable unabhängige, aber ähnlich wie M und A immer noch mit E, R und C veränderliche zeitliche Mittelwerte, λ_1 und λ_2 $(\lambda_2 > \lambda_1)$, über die entsprechenden Teilperioden ersetzbar seien. Dann kann die Integration sofort ausgeführt werden. Man bekommt:

$$\tau_1 = -\frac{CR}{R\lambda_1 + 1} \ln \frac{A(R\lambda_1 + 1) - E}{M(R\lambda_1 + 1) - E}, \quad (1)$$

$$\tau_2 = \frac{CR}{R\lambda_2 + 1} \ln \frac{A(R\lambda_2' + 1) - E}{M(R\lambda_2 + 1) - E}, \quad (2)$$

$$\tau = \tau_1 + \tau_2, \quad f = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1 + \tau_2}. \quad (3)$$

Damit die Diskontinuität wirklich zustande komme, muß dann

$$E > A \cdot \frac{M\lambda_2 - M\lambda_1}{M\lambda_2 - A\lambda_1} \quad (4)$$

gewählt werden und der benützte Vorschaltwiderstand der Ungleichung

$$\frac{E - A}{A\lambda_1} > R > \frac{E - M}{M\lambda_2} \quad (5)$$

genügen.

Die Annahme von Valle hat gegenüber derjenigen von Righi (λ_1 und λ_2, sowie A und M von E, R und C ganz unabhängig) den Vorteil, daß die gefundenen Formeln für jede Frequenz f prinzipiell gelten können, wenn man sich nur jedesmal darin Werte für A, M, λ_1 und λ_2 eingesetzt denkt, die der bei der vorhandenen Frequenz bestehenden dynamischen Charakteristik entsprechen. Konstante Parameter zur Charakterisierung der beiden am Vorgange beteiligten Entladungsgattungen hatte auch, nach Righi, H. A. Perkins (35) benützt und dabei Formeln erhalten, welche den Formeln (1) und (2) entsprechen. Nun bezweckte Perkins, ähnlich wie Righi, einfach, den Mechanismus des periodischen Vorganges mathematisch annähernd zu beschreiben. Valle wollte im Gegenteil das ganze Diskontinuitätsgebiet durch seine Formeln beherrschen; was nur durch die Annahme einer Abhängigkeit der genannten Parameter von den Stromkreiskonstanten geschehen durfte.

Nur um eine bloß qualitative Übersicht der Erscheinungen zu geben, wollen wir einstweilen vorübergehend von der Veränderlichkeit der Größen A, M, λ_1 und λ_2 mit der Frequenz absehen. Dann ergibt sich zuerst der Satz (welcher jedoch auch allgemein gilt (§ 6), wenn nur C nicht allzu klein ist), daß die Kapazität C

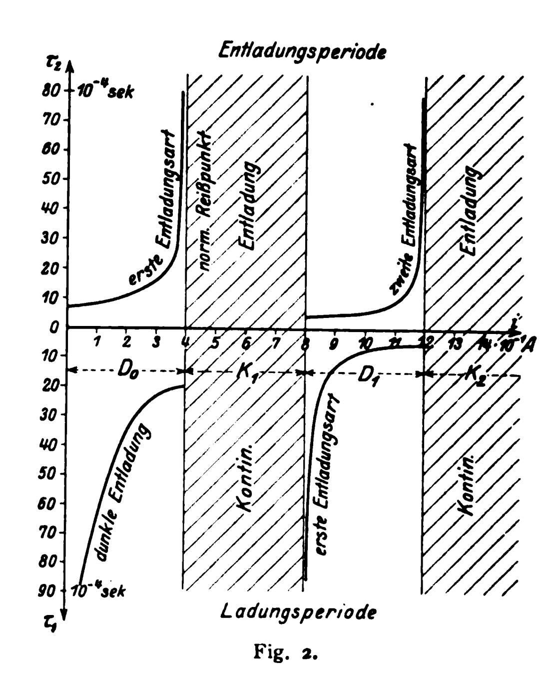


Fig. 2.

keinen Einfluß auf die Lage und die Ausdehnung der Diskontinuitätsgebiete ausübt. Bei künstlicher Erhöhung der Kapazität müssen infolgedessen die in einer Röhre einmal möglichen Diskontinuitäten $(D_0, D_1, \ldots)$, der Theorie nach, noch weiter unter denselben Bedingungen bestehen. Eine quantitative Konsequenz unserer vorübergehenden Annahme, welche dagegen nicht allgemein gelten kann, ist die Proportionalität der Frequenz f mit der Kapazität, die aus den Formeln (1), (2) und (3) für konstante Entladungsröhrenparameter sich ergibt.

Das für $C = 0{,}001$ M.F. berechnete Diagramm der Fig. 2 dürfte nämlich nach den Formeln (1) u. (2) bei entsprechender mit C proportionaler Veränderung der Ordinateneinheit und Beibehaltung der Abszisseneinheit, auch für jede andere Kapazität C gültig sein. Das ist in Wirklichkeit nicht der Fall. Zur Berechnung des Diagramms

ist ganz willkürlich angenommen worden, daß unter den gewählten Verhältnissen außer der dunklen Entladung ($\lambda_1 = 0$) noch zwei andere Entladungsgattungen in der berücksichtigten Röhre hätten kontinuierlich bestehen können, die erste mit $A_2 = 700$ Volt, $M_2 = 400$ Volt, $\lambda_2 = 10^{-6}$ Ohm^{-1}, die zweite mit $A_3 = 800$ Volt, $M_3 = 600$ Volt, $\lambda_3 = 2 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1}. E wurde gleich 1000 Volt gesetzt. Die positiven Ordinaten geben τ_2, die negativen τ_1; die Länge des zwischen zwei übereinanderliegenden Kurven begrenzten Ordinatenstückes stellt infolgedessen die Gesamtperiode des entsprechenden diskontinuierlichen Vorganges dar. Als Abszisse ist im Diagramme das Verhältnis $\frac{E}{R}$ gewählt worden, denn von diesem Verhältnisse allein hängen bei nicht zu kleinem E die Werte von τ_1 und τ_2 ab (§ 7). Die spezifische Wirkung von E kann nur dann nicht vernachlässigt werden, wenn E wenig von A verschieden ist (§ 6 und § 19). Wir bezeichnen von nun an $\frac{E}{R}$ mit i. Wenn der Widerstand R sehr groß ist gegen denjenigen der Entladungsstrecke $1/\lambda$ (etwa im ersten im Diagramme dargestellten Diskontinuitätsgebiete D_0), so bedeutet $\frac{E}{R}$ annähernd die mittlere von der Stromquelle der Entladungsstrecke gelieferte Stromstärke. Darum soll $\frac{E}{R} = i$ auch Speisestromstärke heißen. Sie stellt einen Parameter dar, welcher in weiten Grenzen als gleichwertig mit dem Sättigungsstrome angesehen werden kann, den eine zur Aufrechterhaltung der Entladung verwendete Glühkathodenröhre liefern kann (H. Geffcken (10)).

Aus dem abgebildeten Diagramme ist sofort zu entnehmen, daß die Periode in jedem Diskontinuitätsgebiete (D_0, D_1, ...) beim ersten Einsetzen der Intermittenz unendlich groß sein muß, weil dabei die schwächere Entladungsgattung in der Ladungsperiode sozusagen noch kontinuierlich besteht (oberer Grenzpunkt ihrer statischen Charakteristik = statische Zündspannung der stärkeren Entladungsart). Mit wachsender Speisestromstärke nimmt sie dann zuerst ab, später jedoch, infolge des Zunehmens der Entladungsperiode, wiederum zu, um am Ende nochmals unendlich groß zu werden. Die stärkere Entladungsgattung ist dann kontinuierlich geworden (unterer Grenzpunkt ihrer statischen Charakteristik = eigene statische Löschspannung). Ein jedes Diskontinuitätsgebiet ist also durch zwei kritische Werte der Speisestromstärke begrenzt. Diese stimmen mit den Werten der Stromstärke überein, bei welchen die statische Charakteristik der schwächeren Entladungsart beendigt ($\overline{I_a}$) bzw. die statische Charakteristik der stärkeren beginnt (I_0). In der Tat sind diese zwei kritischen Werte infolge der langsamen Hysteresis (§ 8) bei zu- oder abnehmender Speisestromstärke etwas verschieden. Davon wollen wir einstweilen absehen.

§ 6. Begrenzung eines Diskontinuitätsgebietes. Die allgemeine Bedingung für das Bestehen einer Diskontinuität lautet infolgedessen:

$$\overline{I_a} \leq i \leq I. \qquad (6)$$

In dieser Bedingungsungleichung sind nur zwei Konstanten enthalten, welche aus den experimentell bestimmbaren statischen Charakteristiken der am Vorgange beteiligten Entladungsgattungen entnommen werden können. Die früher (§ 5) erwähnte Unabhängigkeit der Lage und der Ausdehnung eines Diskontinuitätsgebietes von der Kapazität darf somit als bewiesen gelten, denn die Ungleichung (6) enthält nur Werte, welche von der Kapazität nicht abhängen können. Über die Einschränkung, welcher dieser Satz bei sehr kleinen Kapazitäten unterliegt, wird später die Rede sein (§ 13).

Die Ungleichung (6) muß bei Verwendung eines Ohmschen Vorschaltwiderstandes mit der allgemeinen Ungleichung (5) übereinstimmen. Es ergeben sich ja auch sofort aus den vorhergehenden Betrachtungen zu

$$\lambda_1 = \frac{A_0}{\overline{I_a}},\ A = A_0;\ \lambda_2 = \frac{M_0}{I_0},\ M = M_0 \qquad (7)$$

die Werte, welche für λ_1, λ_2, A und M in der Ungleichung (5) eingesetzt werden müssen. Tut man das und löst die Ungleichung nach dem Hauptparameter $\frac{E}{R}$ auf, so ergibt sich:

$$\overline{I_a} + \frac{\overline{I_a} A_0}{E - A_0} \leq \frac{E}{R} \leq I_0 + \frac{I_0 M_0}{E - M_0} \cdot \qquad (8)$$

Aus dieser Ungleichung ist sofort zu ersehen, wie bei abnehmender elektromotorischer Kraft E die in bezug auf $\frac{E}{R}$ geltenden Grenzen eines Diskontinuitätsgebietes mehr und mehr über die für eine gleichmäßige Elektrizitätszufuhr (Sättigungsstrom) geltende (Ungleichung (6)) anwachsen müssen. Die R-Grenzen nehmen also stärker ab als E. Das Verhältnis $\frac{E}{R}$ vermag nämlich dann nicht mehr die mittlere Elektrizitätszufuhr darzustellen. Bei Benutzung eines Ohmschen Vorschaltwiderstandes muß demnach die betrachtete Diskontinuität, wenn

die elektromotorische Kraft einmal unter dem Werte

$$E = A_0 \frac{M_0^2 I_a - M_0 A_0 I_0}{M_0^2 I_a - A_0^2 I_0} > A_0 \qquad (9)$$

(aus der Ungleichung (4) durch Einsetzen von (7) gewonnen) herabsinkt, wegen des in (1) und (2) enthaltenen Logarithmus fast plötzlich verschwinden (§ 19).

§ 7. Das Diskontinuitätsgebiet D_0 und seine Begrenzung. Das Diskontinuitätsgebiet D_0 ist dadurch charakterisiert, daß in der Ladungsperiode die dunkle Entladung besteht. Es führt zu der schwächsten Entladungsart, welche unter den gegebenen Verhältnissen in der betrachteten Röhre kontinuierlich (K_1) bestehen kann. Diese ist bei nicht allzu großen Drucken im allgemeinen die Glimmentladung mit dunklem Rumpfe. Während der Entladungsperiode tritt nun normalerweise diese Entladungsart auf; sie ist aber gewöhnlich durch eine schwächere Townsend-Entladung eingeleitet (§§ 17 u. 18), welche jedoch nur ausnahmsweise selbst kontinuierlich werden kann. Daß dies jedoch bei sehr kleiner Speisestromstärke möglich ist, beweisen die Beobachtungen von R. Seeliger und J. Schmekel (55).

Das Diskontinuitätsgebiet D_0 ist bis jetzt fast ausschließlich Gegenstand besonderer Untersuchungen gewesen. Dieses Gebiet besitzt naturgemäß nur die obere Grenze

$$i \leq I_0, \qquad (10)$$

deren Überschreitung von D_0 ausgehend zu K_1 führt (Fig. 2). Den Übergang wollen wir, dem Vorgange Geffckens folgend (10) als normalen Reißpunkt bezeichnen.

Im Gebiete D_0 erstreckt sich die Abnahme der Periode, also auch die Zunahme der Frequenz, auf ein ungemein weites Gebiet. Bei wachsender Speisestromstärke nimmt jedoch auch bei ihr am Ende die Frequenz bis zu Null, und zwar, wie aus der Fig. 2 zu entnehmen ist, sehr rasch ab. Die disk. Entl. verwandelt sich infolgedessen stetig in eine kontinuierliche Glimmentladung. Es hängt allein von der großen Raschheit des Verwandlungsprozesses ab und insbesondere von den nicht zu vermeidenden kleinen Veränderungen, welche ohne einen genau angebbaren Grund im flüssigen Vorschaltwiderstande und in der Entladungsstrecke immer entstehen können und nahe dem Übergange einen sehr bedeutenden Einfluß auszuüben vermögen, wenn der in Rede stehende Übergang allgemein als ein unstetiger angesehen worden ist. Dieser Auffassung entspricht auch der Name Reißpunkt, den Geffcken ihm beigelegt hat. Die entwickelte Theorie (§ 5) berichtigt nun diese unhaltbare Auffassung. Sie erklärt aber auch die ebenfalls ausgesprochene Ansicht (R. Reiger (36)) für unmöglich, daß die kontinuierlichen Entladung aus einer disk. Entl. unendlich großer Frequenz hervorgehen könnte. Die Versuche Valles (64) haben übrigens die Richtigkeit seiner Theorie vollständig bewiesen sowohl in bezug auf die in der Nähe des normalen Reißpunktes erfolgenden starken Abnahme der Frequenz, als auch bezüglich der Stetigkeit des Überganges zur kontinuierlichen Entladung.

A. Righi (48), H. A. Perkins (35), W. Schallreuter (52) (Wiedergabe der Righischen Theorie mit einer nicht einwandfreien vereinfachten Ableitung der Näherungsformel für die Entladungsperiode) haben, indem sie R stets sehr groß voraussetzten, diese Haupteigenschaft der disk. Entl. ganz übersehen. Die dabei erfolgte Berücksichtigung des Widerstandes der Zuleitungen zum Kondensator machte dagegen die Formeln nur komplizierter ohne etwas Wesentliches für die Interpretation der Erscheinungen ans Licht zu bringen. Vor kurzem hat H. Geffcken (10), unter der seiner Versuchsanordnung entsprechenden Annahme, daß ein Sättigungsstrom i, welcher den Potentialschwankungen nicht folgt, die Entladung unterhalte, neue Formeln berechnet für die Ladungs- und Entladungsperiode im Gebiete D_0. Dieselben gehen aus denjenigen (1) und (2) der Valleschen Theorie hervor, wenn E und R groß in bezug auf A und $\frac{1}{\lambda}$ gewählt werden. Sie lauten dann $\left(\frac{E}{R} = i \text{ gesetzt}\right)$ für den allgemeinen Fall (also nur nicht für die Ladungsperiode im Gebiete D_0, wo $\lambda_1 = 0$ gesetzt werden muß):

$$\tau_1 = \frac{C}{\lambda_1} \ln \frac{M\lambda_1 - i}{A\lambda_1 - i}, \qquad (11)$$

$$\tau_2 = \frac{C}{\lambda_2} \ln \frac{A\lambda_2 - i}{M\lambda_2 - i}. \qquad (12)$$

Für die Ladungsperiode im Gebiete D_0 ergibt sich unter denselben Bedingungen[1]):

$$\tau_1 = \frac{C}{i}(A - M) = \frac{1}{v}(A - M). \qquad (13)$$

1) In Wirklichkeit wächst die Elektrodenspannung bei Benutzung eines Ohmschen Vorschaltwiderstandes von M bis A nach dem Exponentialgesetze:

$$V = E - (E - M)e^{-\frac{E}{CK}} \qquad (14)$$

und infolgedessen ist genau

$$\tau_1 = CK \ln \frac{E - M}{E - A} = \frac{CE}{i} \ln \frac{E - M}{E - A} = \frac{E}{v} \ln \frac{E - M}{E - A}, \qquad (15)$$

wenn $i = \frac{E}{R}$ gesetzt wird. Für einen sehr großen E ergibt sich daraus Formel (13).

Die Größe $v = \frac{i}{C}$ bestimmt die Raschheit des Spannungsanstieges und soll als mittlere Spannungsgleitgeschwindigkeit oder kurz als Spannungsgleitgeschwindigkeit von nun an bezeichnet werden (E. Mauz u. R. Seeliger (30)).

Selbstverständlich sind in den Formeln (11) bis (15) nach der Valleschen Theorie immer noch λ_1, λ_2, A und M als Funktionen von i und von C (bzw. von v) zu betrachten. Geffcken (10) ersetzt sie dagegen durch Konstanten, indem er die Annahme macht, daß die Entladung längs der statischen Charakteristik erfolgt. Für τ_2 ergibt sich dann die Formel:

$$\tau_2 = \frac{C}{\lambda_e} \ln \frac{(A - E')\lambda_e - i}{(M - E')\lambda_e - i} \qquad (16)$$

wo λ_e gleich ist dem reziproken Werte des von Geffcken zur Präzisierung der statischen (geradlinigen) Charakteristik zusammen mit einer gegenelektromotorischen Kraft E' (mit V' bei Geffcken bezeichnet) eingeführten Ersatzwiderstandes w_e. Die Formel für die Ladungsperiode im Gebiete D_0 bleibt erhalten. Die Annahme Geffckens kann offenbar nur für langdauernde, d. h. sehr langsam vor sich gehende Partialentladungen Gültigkeit beanspruchen (§ 17). Im Innern des Diskontinuitätsgebietes ist seine Formel (16) ungültig. Die Näherungsformeln (11) bis (16) können dagegen, wenn E nur nicht allzu klein ist und M, A, λ_1 und λ_2 als Veränderliche angesehen werden, in weiten Grenzen Anwendung finden.

Ein besonderes Interesse verdient im Gebiete D_0 die allein vorhandene obere Begrenzung (normaler Reißpunkt), welche in der Ungleichung (10) ihren Ausdruck findet. Es ist nämlich oft versucht worden für den in Rede stehenden Übergang, die Kriterien für das Auftreten von Entladungsschwingungen längs der statischen Charakteristik, welche W. Kaufmann (23) aufgestellt hat, anzuwenden. Diese lauten in unserer Schreibweise:

$$i \leq -E \frac{\partial V}{\partial I} \qquad (17)$$

$$i \leq -E \frac{C}{L} \frac{\partial V}{\partial I} \qquad (18)$$

wenn L die Selbstinduktion des Entladungsstromkreises bedeutet und $\frac{\partial V}{\partial I}$ auf die statische Charakteristik bezogen ist. Beiden Ungleichungen kann nur dann genügt werden, wenn $\frac{\partial V}{\partial I} < 0$, d. h. die statische Charakteristik an der betrachteten Stelle fallend ist. Wenn L, wie es unserem Falle entspricht, gleich Null gesetzt wird, so entfällt die zweite Bedingung und bleibt nur die erste scheinbar erhalten. Ich sage scheinbar, denn sie ist dann ebenfalls bedeutungslos, weil die zur Aufstellung der Bedingungen vorausgesetzte Schwingungsfähigkeit des Stromkreises nicht mehr besteht. An die Stelle der Bedingung (17) tritt dann einfach die völlig ausreichende Bedingung (10) auf, welche der neuen, von der Schwingung verschiedenen Entladungserscheinung, der diskontinuierlichen Entladung, entspricht, die jetzt in der Röhre in ihrer reinsten Form sich ausbilden kann.

Daß die Gültigkeit der Bedingung (17) dabei trotzdem vorgetäuscht werden konnte (J. Herweg (18), E. Gehrcke (11), W. Schallreuter (52)), ist folgendermaßen zu erklären. Wenn bei abnehmender Speisestromstärke i der Grenzwert I_0 erreicht wird, so ist gleichfalls der tiefste Punkt der statischen Charakteristik erreicht. Bei einer überall haploplagen Entladungsgattung, welche überdies, wie die Glimmentladung mit dunklem Rumpfe, keine Elektronenverluste nach den Wänden erleidet, ist es nämlich nicht denkbar, daß, unter Aufrechterhaltung der vorhandenen Verteilung der Raumladungen, eine Abnahme der Stromstärke auch eine dauernde Erhöhung der Elektrodenspannung bewirke. Die statische Charakteristik der Glimmentladung mit dunklem Rumpfe muß demnach in ihrem tiefsten Punkte (I_0, M_0) auch enden. Es kann infolgedessen der Satz ausgesprochen werden, daß die statische Charakteristik der Glimmentladung im Gebiete der kleinsten Stromstärken ausnahmslos steigend sein muß $\left(\frac{\partial V}{\partial I} \geq 0\right)$ (Valle (65, 66))[1]. Wenn

---

1) Das gilt nur im Gebiete der kleinsten, die Stationarität des Vorgangs noch gewährenden Stromstärken. Bei steigender Stromstärke kann die Charakteristik jedenfalls fallend werden, entweder infolge eines einsetzenden thermischen Nebeneffektes oder infolge des Eintretens einer neuen Verteilung der Raumladungen. In diesem letzten Falle dürfte eigentlich die absteigende Charakteristik nach der Valleschen Theorie, schon einer neuen Entladungsgattung angehören, so daß sie nur unter Vermittlung eines neuen, wenn auch sehr engen und leicht zu übersehenden Diskontinuitätsgebietes D_1 erreicht werden durfte. Das im Gebiete D_1 aufgenommene kurze Stück der Stromspannungskurve hat dann keine physikalische Bedeutung. Ob überhaupt die Vallesche Annahme auch für den Übergang von der kontinuierlichen Glimmentladung mit dunklem Rumpfe zur Glimmentladung mit ungeschichteter positiver Säule, ähnlich wie für den Übergang zur Glimmentladung mit geschichteter Säule (§ 16) gültig ist, das muß derzeit noch als unsicher angesehen werden. Wir vernachlässigen darum im folgenden dieses eventuell bestehende und jedenfalls sehr enge Diskontinuitätsgebiet und betrachten die statische Charakteristik der Glimmentladung als bestehend aus zwei ineinander sprunglos übergehende Kurvenstücke, von denen der eine steigend (dunkler Rumpf) und der darauffolgende fallend (positive Säule) verläuft (Fig. 3 auf S. 485).

absteigende Teile der Charakteristik für die kleinsten Stromstärken aufgefunden worden sind, was oft geschehen ist (C. A. Mebius (32), E. Riecke (38, 39)) und überhaupt immer geschehen muß, wenn die Speisestromstärke i unter dem Grenzwerte I_0 sinkt (Valle (65, 66)), so kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die untersuchte Entladung schon diskontinuierlich geworden war[1]). Dann verlor aber gleichzeitig die aufgenommene Stromspannungskurve jene physikalische Bedeutung, welche sie immer besitzen muß, selbst dann auch, wenn sie bloß zur Aufstellung der Kaufmannschen Bedingungen benützt werden soll. Disk. Entl. entstehen also nicht deswegen, weil die statische Charakteristik beim Übergange fallend wird; das Auftreten disk. Entl. bewirkt vielmehr das plötzliche Abbrechen der statischen Charakteristik und ihre Verwandlung in eine physikalisch bedeutungslose, wie Valle gezeigt hat (65, 66) nicht einmal eindeutig definierte fallende Kurve[2]), deren Koordinaten durch bloße Mittelwerte gegeben sind, welche sogar von der Trägheit und den sonstigen Eigenschaften der vom intermittierenden Strome durchflossenen Meßinstrumente abhängen.

Aus der Kaufmannschen Bedingung hat J. Herweg (18) die weitere Bedingung abgeleitet, daß bei zunehmendem Widerstande (also bei abnehmender Speisestromstärke) die kontinuierliche Entladung in die diskontinuierliche nur dann übergehen kann, wenn schon ein normaler Kathodenfall erreicht ist, also die Kathode nicht mehr ganz mit dem Glimmlichte bedeckt ist. Die Herwegsche Bedingung kann natürlich gleich wie die Kaufmannsche auf disk. Entl. nicht angewendet werden. In diesem letzten Falle ist sie lange schon erfüllt, denn bei der kleinsten kontinuierlichen Stromstärke I_0 muß auch die Glimmlichtbedeckung minimal und infolgedessen sicher normal sein. Die Herwegsche Bedingung reicht also in keiner Weise aus, den Reißpunkt zu charakterisieren.

III. Hysteresiserscheinungen.

§ 8. Langsame Hysteresis. Im II. Teile dieses Berichtes haben wir den Hysteresiserscheinungen nur insoweit Rechnung getragen, daß wir in den allgemeinen Formeln immer λ_1, λ_2, A und M als variable, von der Raschheit des Prozesses abhängige Größen betrachtet haben. Es ist auch bemerkt worden (§ 5), daß die Grenzen eines Diskontinuitätsgebietes verschieden ausfallen konnten, je nachdem die Speisestromstärke ab- oder zunahm.

Wir können zwei Arten der Hysteresis unterscheiden: die langsame und die rasche Hysteresis. Die Entladungsverzüge gehören in gewissem Sinne zu der letzten Hysteresisart. Wir behandeln zuerst in diesem Paragraphen die für uns nicht so bedeutende langsame Hysteresis. Bekanntlich erhält man selbst bei der (notwendig sehr langsamen) Aufnahme einer statischen Charakteristik verschiedene Kurven, je nachdem die Aufnahme bei steigender oder bei abnehmender Stromstärke geschieht. R. Seeliger (54) hat diese Erscheinung ganz besonders untersucht, und wir verweisen auf seine Arbeit in bezug auf die betreffenden Einzelheiten und auf die Literaturangaben. Hier mag nur bemerkt werden, daß die meisten Hysteresiserscheinungen der hier behandelten Art, nach Seeliger, durch langsam verschwindende Temperatureffekte an der Kathode und im Innern des Gases sich erklären lassen. Jedenfalls können auch Effekte elektrischer und chemischer Natur nebenbei mitwirken.

Ähnliche Erscheinungen, wie bei der Aufnahme einer statischen Charakteristik, lassen sich auch bei der Untersuchung disk. Entl. beobachten. So stimmt der normale Reißpunkt bei abnehmender Speisestromstärke mit dem bei aufsteigender beobachteten nicht überein (§ 13). Für gleiche i-Werte liegt auch die Frequenz bei absteigender Stromstärke höher als bei zunehmender. Ein genaues Versuchsmaterial darüber fehlt derzeit fast vollständig; nur verschiedene Andeutungen darauf sind in der Literatur hie und da zu finden. Theoretisch kann wohl erwartet werden, daß bei disk. Entl. dieselben Faktoren der langsamen Hysteresis wirken, welche wir für die Verschiebung der statischen Charakteristik genannt haben. Bei raschen Prozessen können sie jedoch nur in der Weise den Vorgang beeinflussen, daß sich eine quasistationäre, d. h. von der Periodizität fast unabhängige Veränderung desjenigen thermischen und elektrischen Zustandes der Gasstrecke einstellen muß, welcher beim Fehlen jener Faktoren hätte bestehen sollen. Die quasistationäre Erhöhung der Temperatur (speziell an der Kathode) wird dabei im allgemeinen eine Erhöhung der Zündspannung der leuchtenden Entladung und wahrscheinlich auch der Löschspannung der Glimmentladung bewirken; eine quasistationäre Erhöhung der diffusen Ionisation der Gasstrecke wird dagegen beide Grenzspannungen erniedrigen. Diese Effekte müssen dann, bei Veränderung der Speisestromstärke oder der Kapazität, zur Geltung kommen und zu

1) Man vergleiche jedoch die in dem bei der Korrektur hinzugefügten § 23 enthaltenen Bemerkungen.

2) Bei disk. Entl. ist die Stromspannungskurve im allgemeinen fallend (Valle (65, 66)). Über Abweichungen davon bei sehr kleiner Stromstärke vgl. § 19.

Hysteresiserscheinungen Anlaß geben, die denjenigen analog sein werden, welche bei der Aufnahme einer statischen Charakteristik auftreten.

H. Geffcken (10) hat den Versuch gemacht, den thermischen Effekt dabei abzusondern. Zu diesem Behufe hat er bei gleichbleibender Frequenz, also annähernd bei konstanter Spannungsgleitgeschwindigkeit $v = \frac{i}{C}$, i und C, d. h. die Leistung des Prozesses und infolgedessen auch die damit zusammenhängenden Temperatureffekte verändert und die Zündspannung A_0 der leuchtenden Entladung jedesmal bestimmt. Die aufgenommene Zündkurve (C, A_0) zeigte aber nicht überall den erwarteten steigenden Verlauf; das offenbar aus dem Grunde, daß die elektrischen Effekte durch das bloße Konstanthalten der Frequenz nicht unverändert blieben, sondern bei höherer Kapazität eine Erhöhung der diffusen Ionisation der Gasstrecke bewirkten, welche die thermische Wirkung kompensieren oder sogar überwinden konnte.

Die hier besprochenen Effekte spielen bei disk. Entl. nur eine Nebenrolle; wir werden nur vorübergehend noch manches darüber bemerken. Im allgemeinen werden wir aber von diesen Erscheinungen absehen und nur stillschweigend annehmen, daß jede Erscheinung, welche bei wachsender Stromstärke auftritt, auch bei abnehmender Stromstärke, jedoch für einen etwas verschiedenen niedrigeren (positive Hysteresis) oder höheren (negative Hysteresis) Wert derselben auftreten muß.

§ 9. Entladungsverzüge und rasche Hysteresis. Wir haben nach E. Mauz und R. Seeliger (30), die statische Zündspannung der leuchtenden Entladung (kurz Zündspannung zu benennen) im § 4 definiert. Bei ihr setzt die Ionisierung durch (positiven) Ionenstoß zum ersten Male als normaler (d. h. wahrscheinlichster) Vorgang im Gase ein. Die während des langsamen Anstieges der Spannung schon aufgetretene besondere Verteilung der sporadisch vorhandenen (durchdringende Strahlung) oder neu erzeugten (zufällige Stoßionisierung) Ionen versetzt nämlich die Entladungsstrecke in jenen ausgezeichneten günstigen Zustand G_0, dem, beim Erreichen der oben definierten Zündspannung, die größte Wahrscheinlichkeit für das Einsetzen der Stoßionisierung durch positive Ionen, besonders an der Kathode, entspricht. Raumladungen können dabei noch nicht genügend ausgebildet sein; die erwähnte besondere Verteilung der sporadisch vorhandenen Ionen bestimmt jedoch schon eine eigenartige achsiale Verteilung des Spannungsgradienten in der Gasstrecke, welche im normalen statischen Zustande G_n noch nicht besteht. Hat sich bei einem raschen Anstieg der Elektrodenspannung dagegen diese besondere Verteilung des Spannungsgradienten, wenn die Spannung A_0 erreicht wird, noch nicht ausbilden können, ist also der dabei erreichte Zustand G ungünstiger als G_0 (symbolisch $G_n < G < G_0$), so muß die Spannung noch weiter eine Zeitlang (Δt) über A_0 emporsteigen (gleiten), bis der für das Einsetzen der Entladung erforderliche Zustand sich ausgebildet hat. Δt heißt dann Entladungsverzug[1]). Die Zündspannung der Entladung liegt höher als die theoretische statische Zündspannung A_0, und zwar desto höher, je größer die Spannungsgleitgeschwindigkeit $v = \frac{i}{C}$ ist. Näheres darüber kann aus der Arbeit von E. Mauz und R. Seeliger (30) entnommen werden.

Stillschweigend ist bis jetzt angenommen worden, daß die betrachtete Entladung sich zum ersten Male ausbilde. Für uns ist dagegen der Fall besonders wichtig, daß der betrachteten Entladung eine andere ganz ähnliche vorausgegangen ist (Zwischenzeit τ_1). Bezeichnet man mit T (Nachwirkungszeit, G. Valle (64)) die Zeit, welche nach dem Erlöschen einer Entladung (Partialentladung) vergehen muß, damit infolge des Verschwindens der während der P.-Entl. ausgebildeten Raumladungen und der eingetretenen Ionisation jener Zustand G_0 sich wiederherstelle, der für das verzugslose Einsetzen einer neuen Partialentladung notwendig ist, so ergibt sich folgendes. Ist im Grenzfalle $\tau_1 = 0$, so setzt die P-Entl. einfach bei derselben Spannung M und mit derselben Stromstärke I ein, welche die eben erloschene P.-Entl. besaß (Zündspannung = Löschspannung). Ist $T > \tau_1 > 0$, so muß beim Einsetzen der neuen P.-Entl. ein gegenüber G_0 günstigerer Zustand vorhanden sein. Die Zündspannung Q ist demzufolge kleiner als A_0. Sie ist auch noch einer unter besonderen Umständen möglichen Löschspannung gleich. Selbstverständlich liegt Q um so weiter von M und um so näher an A_0, je näher τ_1 der Nachwirkungszeit T kommt. Für $\tau_1 = T$ muß natürlich $Q = A_0$ sein. Erst dann, wenn $\tau_1 > T$ wird, kommen die Entladungsverzüge in Betracht. Der Einfluß der vorhergehenden P.-Entl. ist jedoch auch in diesem Falle noch nicht ganz verschwunden, denn theoretisch dürfte das nur für $\tau_1 = \infty$ genau vorkommen. Dieser Einfluß erstreckt sich jetzt

1) Die Ursachen der Entladungsverzüge sind in den Berichten von R. Holm (21) eingehend besprochen, wo auch die darauf sich beziehenden Literaturangaben zu finden sind.

auf die Größe des Entladungsverzuges. Δt und infolgedessen auch die Differenz zwischen der wirklichen (A') und der statischen Zündspannung (A_0) müssen mit dem weiteren Anwachsen von τ_1 über den Grenzwert T, mehr oder minder, je nach dem Werte der Spannungsgleitgeschwindigkeit, über Null aufsteigen.

Bei disk. Entl. ist die Zeit τ_1 (Ladungsperiode) mit der Spannungsgleitgeschwindigkeit v annähernd umgekehrt proportional (Formel 13, § 7); wenn τ_1 zunimmt, dann muß also gleichzeitig v abgenommen haben. Bei zunehmendem τ_1 ($>T$), d. h. bei abnehmender Speisestromstärke oder zunehmender Kapazität muß somit, infolge der simultanen Wirkung des Anwachsens von τ_1 und des Abnehmens von v, A', die wirkliche Zündspannung zuerst über A_0 emporwachsen, später aber, von einem nicht näher zu präzisierenden Maximalwerte A_M anfangend, bis zu A_0 ($\tau_1 = \infty$) wiederum abnehmen.

Ist die Ladungsperiode τ_1 größer als T, so kann sie in zwei Teile τ_1' und τ_1'' zerlegt werden: die erste $\tau'_1 = T$ ist sehr kurz und gleich der Nachwirkungszeit der vorhergehenden P.-Entl.; sie führt zu einem praktisch stromlosen Zustande $G < G_0$, wo nur noch Ionen sporadisch vorhanden sind. Die zweite, τ_1'' stellt die eigentliche Ladungszeit dar; während derselben steigt die Elektrodenspannung bei stets praktisch stromloser Gasstrecke bis zu A_0 an und weiter noch, je nach dem Werte des Entladungsverzuges, bis zu demjenigen Werte A', dem der für das Einsetzen einer neuen P.-Entl. günstige Zustand entspricht. Wenn $\tau_1 < T$ ist, so existiert natürlich eine eigentliche Ladungszeit nicht; die ganze Ladungsperiode verläuft bei praktisch nicht mehr stromloser Gasstrecke unter dem Einfluß der Nachwirkung der vorhergehenden P.-Entl.

Eine solche kann also nach dem Gesagten entweder beim Zustande G_0 (für $\tau_1 > T$) oder bei einem günstigeren (für $\tau_1 < T$) einsetzen. Die Raumladungen sind dann entweder nur minimal oder noch unvollständig ausgebildet. Nach dem ersten Einsetzen einer P.-Entl. muß infolgedessen eine gewisse sehr kurze Zeit verstreichen, bis die für die Glimmentladung charakteristische Raumladungs- bzw. Spannungsgradientenverteilung längs der Gasstrecke erreicht wird. Diese Zeit nennen wir, nach Valle (64), Entstehungszeit Z der P.-Entl. Während dieser Zeit leuchtet selbstverständlich die Gasstrecke ebenfalls; die Entladung gehört jedoch der Townsend-Art, weil die für die Glimmentladung charakteristische Verteilung der leuchtenden Regionen noch nicht erreicht ist.

Ist nun bei disk. Entl. τ_2 (die Entladungsperiode) $>Z$, so folgt dem Entstehungsprozesse die eigentliche normale P.-Entl. Ist dagegen $\tau_2 < Z$, so kann während der ganzen Dauer der P.-Entl. die normale Raumladungsverteilung nicht erreicht werden. Die P.-Entl. erlischt noch bevor sie sich als Glimmentladung habe präzisieren können. Die Entladungsperiode zerfällt, für $\tau_2 > Z$, in zwei Teile τ'_2 und τ''_2; die erste, τ'_2, ist mit Z identisch, die zweite, τ''_2, stellt die eigentliche Entladungszeit dar. Ist $\tau_2 < T$, so existiert dagegen die eigentliche Entladungszeit nicht. Die ganze Entladungsperiode ist dann nur von einem unvollständigen Entstehungsprozesse erfüllt (Townsend-Entladung).

§. 10. Das Zustanddiagramm. Die im vorigen Paragraphen dargelegten Verhältnisse können sehr übersichtlich graphisch dargestellt werden, wenn man die Annahme trifft, daß der jeweilige Zustand der Entladungsstrecke annähernd nur durch die momentanen Werte der Elektrodenspannung V und der Entladungsstromstärke I charakterisiert sei. Man kann dann, nach Valle (65, 67), im ($I - V$)-Diagramme (Fig. 3) eine Kurve (kritische Kurve[1])) definieren ($A_0 M' M_0 M'' K$), welche jene Punkte verbindet, die Zustände darstellen, wo die Ionisierung durch positiven Ionenstoß, mindestens an der Kathode, wenn sie einmal (als wahrscheinlicher Vorgang) besteht, bei abnehmendem V aufhören muß (Übergang vom Gebiete II zum Gebiete I) oder umgekehrt, wenn noch die dunkle Entladung vorhanden, bei wachsendem V, die Stoßionisierung (Übergang vom Gebiete I zum Gebiete II) an der Kathode einsetzen muß. Die kritische Kurve teilt die Zustandebene in zwei Teilgebiete I und II. Im ersten besteht die dunkle Entladung, im zweiten ist Stoßionisierung durch positive Ionen und infolgedessen auch Elektronenproduktion und durch Vermittlung derselben Lichterregung und starke Ionisierung vorhanden. Im Gebiete II muß die statische Charakteristik der Glimmentladung $M_0 S' Z Y S''$ liegen, wodurch wiederum zwei Teilgebiete IIa und IIb entstehen. Der unterste Punkt (I_0, M_0) der statischen Charakteristik liegt naturgemäß auf der kritischen Kurve.

Die Zustände in den Gebieten IIa u. IIb können nicht stationär auftreten. Sie kommen nur bei rasch veränderlichen Vorgängen vor (vgl. weiter unten). Die in der Fig. 3 gezeichneten Kurven stellen infolgedessen dynamische Charakteristiken dar. Wir werden sie bald einzeln besprechen. Vorläufig sei nur bemerkt, daß die Kurve

1) Die kritische Kurve ist nicht mit der analogen Zündkurve zu verwechseln, denn bei der ersten gilt die Entladungsstromstärke I als Abszisse, bei letzterer dagegen die Speisestromstärke i oder andere Parameter (§ 19).



$A' \xi M' V' A'$ die allgemeine Form der während der ganzen Periode τ einer disk. Entl. durchlaufenen dynamischen Charakteristik darstellt. Aus ihr ist die im vorhergehenden Paragraphen besprochene Zergliederung der Gesamtperiode $\tau = \tau_1 + \tau_2$ in vier Teile $(\tau = \tau'_1 + \tau''_1 + \tau'_2 + \tau''_2)$ zu ersehen. Der Nachwirkungszeit $(\tau'_1 = T)$ entspricht das Kurvenstück $M' V'$ (die Elektrodenspannung nimmt zuerst noch etwas unter der Löschspannung ab um dann endgültig zu steigen; in V' Zustand $G < G_0$); der eigentlichen Ladungszeit (τ''_1) entspricht das Kurvenstück $V' A'$ (Entladungsstrecke praktisch stromlos, Anwachsen der Elektrodenspannung bis zum Erreichen des Zustandes G_0 bei dem über A_0 infolge der Entladungsverzüge erhöhten Werte A').

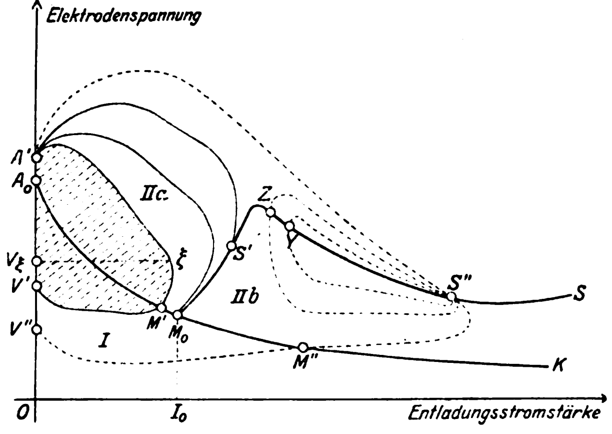


Fig. 3.

Der Entstehungszeit $(\tau'_2 = Z)$ der P.-Entl. entspricht das Kurvenstück $A' \xi$ (die Elektrodenspannung nimmt zuerst noch zu und dann endgültig ab; die Raumladungsdichte wächst während dieses Prozesses bis die für die Glimmentladung charakteristische Verteilung erreicht ist[1])); der eigentlichen Entladungszeit (τ''_2) entspricht das letzte Kurvenstück $\xi M'$, welches der statischen Charakteristik annähernd parallel geht, wenn die P.-Entl. merklich dauert (die Elektrodenspannung nimmt bis zum Löschwerte M' ab). Die jetzt beschriebene dynamische Charakteristik gehört derjenigen disk. Entl. an, welche Valle (63) als diskontinuierliche Entladungen 1. Art bezeichnet hat. Es muß bemerkt werden, daß die höchste und die kleinste während dieses Prozesses auftretende Spannung nicht mit der Zündspannung bzw. mit der Löschspannung im allgemeinen übereinstimmt.

Ist τ''_1 Null und somit im allgemeinen $\tau'_1 < T$, so hat die dynamische Charakteristik der disk. Entl. die Form QR der Fig. 4 (auf S. 487). In diesem Falle entfällt das geradlinige Stück längs der V-Achse. Die dynamische Charakteristik bildet eine einfache Schleife längs der kritischen Kurve. Valle spricht dann von einer diskontinuierlichen Entladung 2. Art.

Noch einige Bemerkungen sind hier am Platze. In der Fig. 3 haben wir die allgemeinste Form für die statische Charakteristik vorausgesetzt und demzufolge auch die Existenz eines fallenden Teiles $Z S''$ (vgl. Anm. 1 auf S. 481) angenommen, was, wie schon bemerkt wurde, bei höheren Stromstärken der Fall ist. Wenn einmal eine Entladung, nachdem ihre Entstehungszeit verflossen ist, in einem Zustande S' oder S'' brennen kann, so können die Zustände des Gebietes IIb vorübergehend durch eine rasche Potentialabnahme erreicht werden. Die Zustände des Gebietes IIa können im Gegenteile von der Entladungsstrecke vorübergehend nur vor dem Einsetzen einer kontinuierlichen Entladung durchlaufen werden. Darin besteht der Unterschied zwischen den in beiden Gebieten dargestellten Zuständen.

Zwischen dem Zustande S' (auf dem steigenden Teile der statischen Charakteristik) und dem Zustande S'' (auf dem fallenden Teile derselben) besteht noch der Unterschied, daß die Entladung in S' sicher stabil ist, in S' dagegen auch manchmal unstabil sein kann. Das kommt dann vor, wenn beide Kaufmannschen Bedingungen (17) und (18) erfüllt sind. Es entstehen in diesem Falle Entladungsschwingungen, deren dynamische Charakteristiken entweder die Form $S'' Y$ bzw. $S'' Z$ (Schwingungen erster Art) oder die Form $S'' M'' V'' A'$ (Schwingungen zweiter Art) haben können, je nachdem die Amplitude derselben klein oder so groß ist, daß die Entladung, während eines Teiles der Periode, erloschen bleiben muß. Näheres darüber wird im § 15 berichtet werden.

§ 11. Nachwirkungszeit und Entstehungszeit. Die Nachwirkungszeit T (§ 9) einer Entladung kann als die Zeit definiert werden, welche vergehen muß, damit, nach dem Erlöschen derselben, die Wiederzündung, auch bei großer Spannungsgleitgeschwindigkeit, verzugslos $(V = A_0)$ erfolgt. Diese Zeit muß offenbar von dem Zustande der Entladungsstrecke im Momente des Erlöschens abhängig sein und um so länger ausfallen, je mehr der entsprechende Punkt auf der kritischen Kurve in der Richtung gegen K verschoben ist. Als spezifische, T verkleinernde, Bestimmungselemente kommen in Betracht: die von der nach dem Erlöschen noch vorhandenen Elektrodenspannung

1) Nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung von R. Holm (9. April 1925) ist es diesem vor kurzem gelungen eine Theorie der Raumladungsbildung bei der Townsend-Entladung aufzustellen, welche das Geiger-Phänomen erklärt und m. E. auch für die weitere Ausbildung der Theorie der disk. Entl. sehr nützlich sein wird.

Entladungsdauer	Z	Maximalleitfähigkeit	Kapazität
$1,40 \cdot 10^{-3}$ sec	$0,55 \cdot 10^{-3}$ sec	$82 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1}	$2,16 \cdot 10^{-2}$ M. F.
$1,20 \cdot 10^{-3}$ sec	$0,50 \cdot 10^{-3}$ sec	$13 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1}	$0.68 \cdot 10^{-2}$ M. F.
$0,70 \cdot 10^{-3}$ sec	$0.55 \cdot 10^{-3}$ sec	$2 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1}	$0,27 \cdot 10^{-2}$ M. F.

bewirkte Entionisierungsströmung und die Ionenwiedervereinigung, welche ihrerseits von der Natur und den physikalischen Verhältnissen im Gase abhängt. Die Wiedervereinigung scheint dabei die Hauptrolle zu spielen.

Eingehende Versuche zur Bestimmung der Nachwirkungszeit sind bis jetzt noch nicht unternommen worden. Die Größenordnung für den Druckbereich von 1—10 mm *Hg* scheint jedoch auf 10^{-3} sec festgestellt. Das geht zuerst aus Versuchen von E. Rumpf (51) über den Wiedervereinigungskoeffizient hervor[1]); direkte Messungen von Klahre (vgl. 54) und Valle (69) haben dieselbe Größenordnung ergeben. Dabei ist zu beachten, daß Klahre keine Spannung während des Wiederherstellungsprozesses auf die Entladungsstrecke wirken ließ, während Valle, welcher disk. Entl. 2. Art dazu benutzte (§ 18), durch seine Versuchsanordnung genötigt war eine sogar ansteigende Spannung wirken zu lassen. Trotzdem ergab sich dieselbe Größenordnung, wie sie Klahre aufgefunden hat. Das weist offenbar die hervorragende Rolle nach, welche die Wiedervereinigung der Ionen im genannten Prozesse spielt. Die Versuche Valles (71) haben auch indirekt die Abhängigkeit der Nachwirkungszeit von der Temperatur der Gasstrecke ans Licht gebracht (§ 21). Die Nachwirkungszeit soll nämlich, nach Valle, mit der Temperatur bedeutend zunehmen. Bekanntlich zeigt auch der Wiedervereinigungskoeffizient eine analoge Temperaturabhängigkeit. Bei konstanter Temperatur darf also nach dem Gesagten, die Nachwirkungszeit als eine annähernd nur von der Lage des Löschpunktes auf der kritischen Kurve abhängige Größe angesehen werden.

Die Entstehungszeit Z (§ 9) einer Glimmentladung kann als die Zeit definiert werden, welche nach dem Einsetzen der Townsend-Entladung vergehen muß, damit die Raumladungen infolge der zunehmenden Stromstärke die für die Glimmentladung charakteristische Dichte und Verteilung erreichen. Von dieser Zeit Z ist so gut wie nichts bekannt. Bei langdauernden Partialentladungen kann sie offenbar mit der Zeit identifiziert werden, welche vergeht, bis die Gasleitfähigkeit ihren Höchstwert erreicht. Bei Veränderung der Entladungsdauer durch Herabsetzung der parallel geschalteten Kapazität fand G. Valle (64) aus den oszillographischen Aufnahmen der entsprechenden dynamischen Charakteristiken für die in Rede stehende Zeit Z die in obiger Tabelle zusammengestellten Werte.

[1]) Rumpf hat eigentlich die Halbwertzeit bestimmt.

Während die Entstehungszeit sich als unabhängig von der Kapazität erweist, ändert sich die am Ende der Entstehungszeit erreichte maximale Leitfähigkeit mit derselben äußerst stark. Davon wird eingehender in § 17 die Rede sein. Die Größenordnung der Entstehungszeit scheint wenig kleiner zu sein als diejenige der Nachwirkungszeit. Wahrscheinlich wirken auf sie auch dieselben Faktoren und hauptsächlich die Ionenwiedervereinigung, jedenfalls im umgekehrten Sinne als bei der Nachwirkung. Wenn die Entladung in einem Punkte der kritischen Kurve entsteht (z. B. bei disk. Entl. 2. Art), so muß selbstverständlich die Entstehungszeit um so kleiner ausfallen, je mehr dieser Punkt in der Richtung gegen M_0 verschoben ist. Könnte er mit M_0 übereinstimmen, so müßte sie natürlich gleich Null sein. Eine unendlich lange Entstehungszeit würde dagegen zur kontinuierlichen Townsend-Entladung führen (§ 7).

IV. Typische Formen der diskontinuierlichen Entladungen.

§ 12. Bedingungen und Ursache des Auftretens der verschiedenen Formen der diskontinuierlichen Entladungen. Wir haben schon im § 10 die diskontinuierliche Entladung 1. Art als diejenige disk. Entl. definiert, bei welcher die dynamische Charakteristik (Kurve $A' \S M' V' A'$, Fig. 3) ein Stück der V-Achse durchläuft. Es muß also bei dieser Entladungsart $\tau_1 > T$ und die Leitfähigkeit, bzw. die Entladungsstromstärke während eines Teiles τ_1'' der Ladungsperiode praktisch gleich Null sein. Aus der Ungleichung $\tau_1 > T$ und der Näherungsformel (13) für τ_1 ergibt sich (v = Spannungsgleitgeschwindigkeit):

$$v < \frac{A - M}{T} = v_1 \qquad (19)$$

als Bedingung für das Auftreten disk. Entl. 1. Art. Soll bis zum normalen Reißpunkte die disk. Entl. 1. Art bestehen und somit die elementare Theorie des § 5 wenigstens annähernd gelten, so müssen in dieser Bedingung M die statische Minimalspannung M_0, T die entsprechende Nachwirkungszeit, A die Zündspannung A' der

nach M_0 führenden P.-Entl., (Kurve $A' M_0$ der Fig. 3) und v die Spannungsgleitgeschwindigkeit $\frac{I_0}{C}$ im Reißpunkt darstellen. Dann nimmt der Ausdruck $\frac{A-M}{T}$, d. h. v_1 einen bestimmten für die Entladungsröhre charakteristischen Wert v_0 ein und die Ungleichung kann geschrieben werden:

$$\frac{I_0}{C} < v_0,$$

woraus sich die weitere Ungleichung

$$C > \frac{I_0}{v_0} = C_1$$

ergibt. Ist also $C > C_1$, so sind in der Entladungsröhre nur disk. Entl. 1. Art bis zum normalen Reißpunkte möglich.

Ist dagegen $C < C_1$, so kann der Ungleichung (19) gemäß die disk. Entl. 1. Art nur bis zu demjenigen Höchstwerte der Speisestromstärke $Cv_1 < I_0$ bestehen, für welchen $v = v_1 < v_0$ wird. Im Grenzfalle $v = v_1$ muß dann folgendes geschehen. Der einmal etwa für $A = A'$ (Fig. 4)

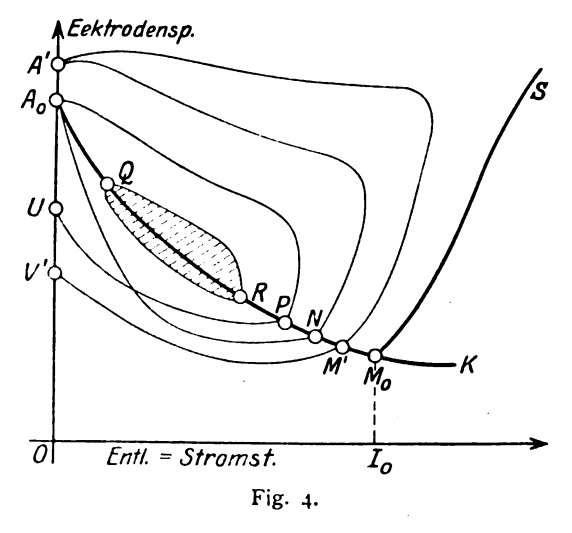


Fig. 4.

eingetretenen und im Punkte N wieder erloschenen P.-Entl. folgt eine Ladungszeit, welche gleich der für den Punkt N charakteristischen Nachwirkungszeit ist; darum setzt die nächste P.-Entl. verzugslos für $V = A_0 < A'$ ein. Der kleineren Zündspannung entsprechend, ist diese zweite P.-Entl. weniger intensiv als die erste für $V = A' < A_0$ eingetretene P.-Entl., und sie erlischt infolgedessen auch in einem links von N liegenden Punkte P (§ 17). Die entsprechende Nachwirkungszeit ist kleiner als für den Punkt P. Darum ist jetzt die Wiederzündung nicht mehr unter dem Einfluß der Nachwirkung möglich. Die dynamische Nachwirkungscharakteristik endet infolgedessen in einen Punkt U der V-Achse und die neue Zündung erfolgt wiederum, bei praktisch stromloser Gasstrecke und unter dem Einflusse der Entladungsverzüge, längs dieser Achse (in A'). Der Vorgang wiederholt sich dann periodisch, und jede ganze Periode enthält zwei P.-Entl., von denen die erste intensiver ist als die zweite. Valle hat 1912 (63) diese neue Form der disk. Entl. entdeckt und später (64) Gruppenentladung genannt. Die Zeit, welche zwischen den zwei P.-Entl. einer Gruppe verstreicht, ist in dem betrachteten Grenzfalle gleich der Nachwirkungszeit der ersten; die Zeit, welche diese von der letzten P.-Entl. der vorhergehenden Gruppe trennt, ist dagegen verhältnismäßig viel größer; etwa von der Ordnung der Ladungszeit der unmittelbar vor dem Übergange ($v \leqq v_1$) noch bestehenden disk. Entl. 1. Art.

Für größere Werte der Speisestromstärke und somit auch der Spannungsgleitgeschwindigkeit v werden selbstverständlich beide nun erwähnten Zeiten kleiner werden und sowohl die niedrige Gruppenfrequenz als auch die Frequenz der P.-Entl. in der Gruppe ansteigen. Dann wird auch die zweite P.-Entl. nicht mehr im Punkte A_0, sondern in einem rechtsstehenden Punkte der kritischen Kurve einsetzen und in einem links von N liegenden Punkte erlöschen. Für $v > v_2 > v_1$ muß dann auch die Nachwirkungszeit dieser zweiten P.-Entl. es erlauben, daß noch eine dritte P.-Entl. für $V \leq A_0$ auf der kritischen Kurve entsteht. Erst nach dieser dritten P.-Entl. wiederholt sich dann der periodische Vorgang. Es entsteht eine dreifache Gruppenentladung unter Herabsetzung der Gruppenfrequenz. Damit das vor dem Erreichen des normalen Reißpunktes erfolgt, muß wiederum eine Ungleichung

$$C < C_2 < C_1$$

bestehen und die Speisestromstärke $i > Cv_2 (< I_0)$ gewählt werden. Für $v = v_2$ entsteht dann die dreifache Gruppenentladung. Die Betrachtung kann natürlich fortgesetzt werden. Für

$$C < C_n < \ldots < C_2 < C_1$$

bei einer Speisestromstärke $i > Cv_n$ $(< I_0)$ wird somit eine $n$fache Gruppenentladung vor dem Erreichen eines normalen Reißpunktes vorhanden sein und in die kontinuierliche Entladung (durch Unendlichwerden der ersten P.-Entl. einer Gruppe) übergehen. Bei wachsendem n wird offenbar die Gruppenfrequenz stets niedriger werden, die Frequenz der einzelnen P.-Entl. einer jeden Gruppe dagegen immer höher.

Kann n gleich ∞ werden, ist also

$$C < C_\infty < \text{alle } C$$

und $i > Cv_\infty$ ($< I_0$), so verschwindet die Gruppenbildung vollständig. Vor dem Erreichen des normalen Reißpunktes besteht dann eine diskontinuierliche Entladung 2. Art, deren Charakteristik eine Hysteresisschleife (Kurve QR, Fig. 4) längs der kritischen Kurve bildet. Bei ihr ist $\tau_1 = \tau_1' < T$ und $\tau_2 = \tau_2' < Z$. Die Stromstärke wird nie Null, die Stoßionisierung durch positive Ionen besteht als statistisch definierter Vorgang jedoch nur während der Entladungsperiode. In der Ladung ist im allgemeinen bloß eine unselbständige Strömung vorhanden.

Die hier theoretisch behandelten Formen der disk. Entl. sind von Valle sämtlich experimentell beobachtet und systematisch untersucht worden (64). Über die dabei gemachten Beobachtungen wird in den folgenden Paragraphen berichtet werden. Hier mag nur bemerkt werden, daß die oszillographische Aufnahme von dynamischen Charakteristiken die Theorie sowohl für die einfachsten disk. Entl. 1. und 2. Art, wie auch für die komplizierteren Gruppenentladungen vollständig bestätigt hat.

§ 13. Die Übergangspunkte. Wir benennen die verschiedenen Übergänge von der einen zu der anderen Form der disk. Entl. folgendermaßen:

Der Übergang von der disk. Entl. 1. Art zur zweifachen Gruppenentladung soll 1. anomaler Reißpunkt heißen; der darauf folgende Übergang von der zweifachen zur dreifachen Gruppenentladung soll 2. anomaler Reißpunkt heißen usw. Der Übergang von der Gruppenentladung zur disk. Entl. 2. Art soll letzter anomaler Reißpunkt heißen. Die theoretischen Erörterungen des vorigen Paragraphen lassen folgende Verteilung der verschiedenen diskontinuierlichen Entladungsarten erwarten:

Für eine Kapazität C	besteht bei wachsender Speisestromstärke i				
	bis zum 1. anom. Reißpunkt ($i = v_1 C$)	bis zum 2. anom. Reißpunkt ($i = v_2 C$)	vom 2. anom. Reißpunkt an ($i = v_2 C$)	bis zum letzten anom. Reißpunkt ($i = v_\infty C$)	bis zum norm. Reißpunkt ($i = I_0$)
$\infty > C > C_1$	↠ die disk. Entladung 1. Art →				
$C_1 > C > C_2$	die disk. Entl. 1. A.	↠ die 2fache Gruppenentladung →			
$C_2 > C > C_3$	die disk. Entl. 1. A.	die 2fache G.-E.	↠ die 3fache Gruppenentladung →		
. . . .	die disk. Entl. 1. A.	die 2fache G.-E.	↠ die mehrfache Gruppenentladung →		
$C_\infty > C > 0$	die disk. Entl. 1. A.	die 2fache G.-E.	die mehrfache Gruppenentladung		↠ d d. E. 2. A. →

Diese Zusammenstellung gibt auch die Erklärung des in Fig. 5 nach den Valleschen Versuchen gezeichneten Diagramms, woraus die äußeren Bedingungen zu ersehen sind, welche, ganz im Einklange mit der Theorie, für das Auftreten der verschiedenen diskontinuierlichen Entladungsformen gelten.

Zu bemerken ist folgendes: Wären die charakteristischen Werte $v_1, v_2, \ldots, v_\infty$ von der Kapazität ganz unabhängig, so dürften die den anomalen Reißpunkten entsprechenden Übergangslinien Gerade sein. In der Tat ist das bei den kleinsten Kapazitäten der Fall. Für größere Kapazitäten hat Valle dagegen eine Abweichung von der Geradlinigkeit bemerkt, meistens im Sinne einer Vergrößerung aller v. Eine genauere Bestimmung des Diagrammes der Fig. 5 unter Verwendung eines Sättigungsstromes zur Speisung der Entladungsröhre wäre jedenfalls sehr wünschenswert, um die Stärke und den Sinn dieser Abweichungen sicherzustellen. Es muß nämlich stets bedacht werden, daß Valle einen Ohmschen Vorschaltwiderstand verwendet hat und demzufolge bei disk. Entl. keine konstante Speisestromstärke erhalten konnte ($i = \frac{E}{R}$ ist nur als ein Mittelwert derselben anzusehen).

Eine weitere Frage betrifft den normalen Reißpunkt beim Kontinuierlichwerden der Gruppenentladung oder der disk. Entl. 2. Art. Da die Gruppenentladungen in der Weise kontinuierlich werden, daß die erste P.-Entl. einer Gruppe, welche ganz normal wie die P.-Entl. einer disk. Entl. 1. Art verläuft, eine unendlich lange Dauer erreicht, so dürfte man für den Übergang der Gruppenentladung zur kontinuierlichen Entladung das unveränderte Bestehen der Grenzbedingung $i = I_0$ erwarten. Für den Übergang der disk. Entl. 2. Art zur kontinuierlichen Entladung kann im Gegenteil derzeit noch keine be-

friedigende theoretische Bedingung aufgestellt werden. Wenn eine disk. Entl. 2. Art einmal in einer Entladungsröhre besteht und die Entladungsstromstärke während der ganzen Periode nicht mehr Null wird, so kann nämlich die Speisestromstärke im allgemeinen auch über den Grenzwert I_0 anwachsen, ohne daß sie notwendig kontinuierlich werden müsse. Die Valleschen Versuche haben für den in Rede stehenden Übergang Werte von i ergeben, welche bedeutend höher sind als I_0. Sie scheinen auch von der Kapazität wiederum unabhängig zu sein. Das ist jedoch nicht ganz

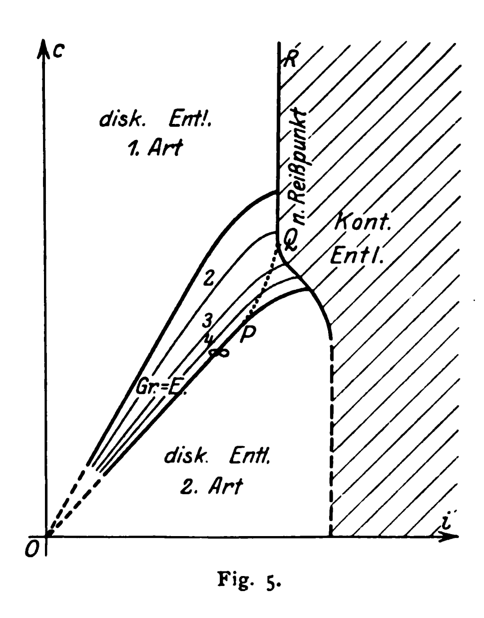


Fig. 5.

sichergestellt. Für den Übergang der Gruppenentladung zur kontinuierlichen Entladung ergaben die Versuche, den theoretischen Erwartungen entgegen, Zwischenwerte, welche insbesondere für die Gruppenentladungen mit einer großen Zahl von P.-Entl. in jeder Gruppe bedeutend größer waren als I_0 (Fig. 5). Die oft ausgesprochene Ansicht, daß mit zunehmender Kapazität eine anfangs kontinuierliche Entladung diskontinuierlich werden müßte, ist also absolut zu verwerfen. Schon die elementare Theorie (§ 5) läßt das mit Sicherheit erkennen. Diese falsche Auffassung kann nur durch eine Verwechslung der disk. Entl. 2. Art mit einer kontinuierlichen Entladung erklärt werden. So z. B. bei H. Geffcken (10), welcher für den Übergang von der diskontinuierlichen zu der kontinuierlichen Entladung eine etwa wie die Kurve $OPQR$ gebildete Grenzkurve aufgefunden hat. Diese Kurve kann nur in ihrem fast geradlinigen Stücke QR als die Kurve der normalen Reißpunkte aufgefaßt werden. Im Stücke OP entsprach sie meines Erachtens dem Übergange einer Gruppenentladung zur hochfrequenten disk. Entl. 2. Art. Verschiedene Anhaltspunkte zu dieser Interpretation der Geffckenschen Beobachtungen hat Valle in einer besonderen Schrift dargelegt (73). In erster Linie kommt jedoch die Tatsache in Betracht, daß bei Geffcken die Stromspannungskurve (Brennkurve) nach erfolgtem Übergange (auf OP) und bis etwa zum normalen Reißpunkte fallend war. Die Entladung konnte also in jenem Gebiete (überall haploplag und verlustlos, § 7) sicher nicht kontinuierlich sein[1]). Da Geffcken den längs OP erfolgenden Übergang als anomales Reißen bezeichnet hat, so haben wir konsequenterweise in dieser Darstellung die Übergangspunkte zu den Gruppenentladungen und zur disk. Entl. 2. Art als anomale Reißpunkte bezeichnet.

Das zwischen den Linien der ersten und der letzten anomalen Reißpunkte (Fig. 5) eingeschlossene Gebiet der Gruppenentladungen ist in Wirklichkeit äußerst eng. In der Fig. 5 ist seine Ausdehnung sehr übertrieben wiedergegeben. Bei Verwendung eines Ohmschen Vorschaltwiderstandes kann es darum leicht vorkommen, daß infolge kleiner unkontrollierbarer Veränderungen im Stromkreise oder in der Gasstrecke ohne jede äußere Einwirkung bald die eine bald die andere Form der Entladung (disk. Entl. 1. Art, Gruppenentladung, disk. Entl. 2. Art, kontinuierliche Entladung) gleichzeitig mit bedeutenden Veränderungen der Stromstärke auftreten (G. Valle (63); W. Schallreuter (52)). Darum muß auch die normale kleinste Brennspannung S' einer Glimmentladung nicht dem theoretisch definierten Löschpunkte M_0, sondern einem auf der statischen Charakteristik höher liegenden Punkte S' entsprechen (Fig. 3). Es wäre auch gar nicht denkbar, daß die Glimmentladung in Wirklichkeit in einem Grenzzustande dauernd bestehen könnte, wo nur der Theorie nach die Bedingungen für die Stationarität des Vorganges eben noch erfüllt sind und auch die geringste zufällige Abnahme der Stromstärke das Erlöschen bzw. das diskontinuierlich Werden der Entladung bewirken muß. Der Punkt M_0 kann in Wirklichkeit nur bei einer langsamen aber trotzdem beständigen Verringerung der Stromstärke erreicht werden. Soll dauernd der stationäre Zustand erhalten bleiben, so muß auch die entsprechende Stromstärke so hoch liegen (über I_0), daß zufällige Schwankungen derselben auf die Entladung wirkungslos bleiben. Die entsprechende Brennspannung S' muß dann (bei ziemlich steiler statische Charakteristik) schon bedeutend höher

1) Man vgl. den Ergänzungsparagraphen 23.

liegen als M_0. Eine langsame kontinuierliche Veränderung der Speisestromstärke läßt auch immer die Reihenfolge der verschiedenen Übergänge leicht erkennen (G. Valle (64)). Bei jedem anomalen Reißpunkte ist die Veränderung des Entladungsvorganges naturgemäß unstetig; beim normalen Reißpunkte ist sie dagegen, wie es schon bemerkt wurde, stetig.

Wenn die kontinuierliche Veränderung der Speisestromstärke im umgekehrten Sinne erfolgt, also von höheren zu niedrigeren Werten von i führt, so verschieben sich sämtliche Übergangspunkte infolge der langsamen Hysteresis (§ 8) im allgemeinen nach Stellen kleinerer Speisestromstärke (positive Hysteresis). Die Übergangspunkte nennt dann Geffcken (10) Springpunkte, den entsprechenden Vorgang ein Springen. Die Springkurve von Geffcken ist ja auch überall nach Stellen kleinerer Stromstärke verschoben, was das Bestehen einer positiven Hysteresis beweist. Die in Rede stehende Kurve darf meines Erachtens, ähnlich wie die Reißkurve, als zweiteilig betrachtet werden. Der der C-Achse parallele Teil entspricht dem Übergange der kontinuierlichen Entladung zur disk. Entl. 1. Art oder zur Gruppenentladung, der übrige dem Übergange der disk. Entl. 2. Art zur Gruppenentladung. Zur Erklärung des Springens ist also keine besondere neue Betrachtung erforderlich. Es ist nur darüber zu bemerken, daß die kontinuierliche Entladung bei abnehmender Speisestromstärke zweifellos bis zum Grenzwerte $i = I_0$ bestehen könnte; wenn der Übergang zur disk. Entl. 2. Art schon bei höherer Speisestromstärke erfolgt (Fig. 5), so muß das unzweifelhaft den stets vorkommenden kleinen Veränderungen in der Gasstrecke und eventuell im Vorschaltwiderstand zugeschrieben werden, wodurch das Auftreten der anomalen Entladungsform bewirkt werden kann.

§ 14. Frequenz und Glimmlichtbedeckung bei diskontinuierlichen Entladungen. Die Bestimmung der Frequenz stellt ein sehr brauchbares Mittel dar, um den Verlauf der Vorgänge in einem Diskontinuitätsgebiet zu verfolgen. Zu diesem Zwecke ist fast ausschließlich entweder der rotierende Spiegel[1]) oder ein im Entladungsstromkreise eingeschaltetes Telephon[2]) zu verwenden. Wenn nun $C > C_1$ ist und im ganzen Gebiete D_0 nur die disk. Entl. 1. Art besteht, so zeigt die Frequenz bei veränderlicher Speisestromstärke im großen ganzen die von der Theorie (§ 5) geforderte Abhängigkeit. Sie steigt zuerst mit i stark an, um dann fast plötzlich bis zu Null herabzusinken. Im rotierenden Spiegel ist bis knapp vor dem Reißpunkte die Verlängerung der Entladungsdauer nicht zu erkennen. Die Glimmlichtbedeckung der zur Erleichterung der Beobachtungen gewöhnlich drahtförmig gewählten Kathode erscheint darum im rotierenden Spiegel in eine Reihe paralleler und gleich entfernter Geraden aufgelöst (Fig. 6, Nr. 1). Von

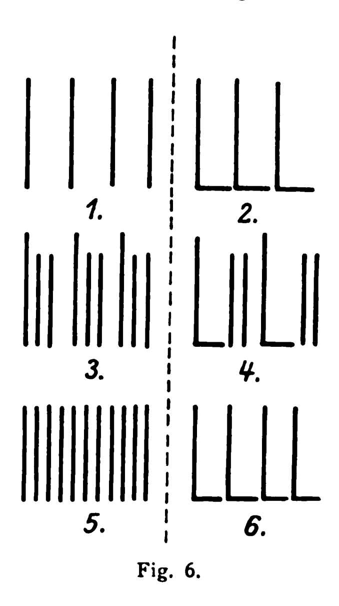


Fig. 6.

den Lichterscheinungen im Raume zwischen den Elektroden wird im § 18 die Rede sein. Die Frequenzen sind bei disk. Entl. 1. Art meistens sehr klein, ja sogar oft von nur einigen Entladungen pro Sek. Die Beobachtung im rotierenden Spiegel zeigt auch sehr deutlich das Anwachsen der Dauer der Entladung in der unmittelbaren Nähe des Reißpunktes. Das Bild im rotierenden Spiegel entspricht dann der schematischen Zeichnung Nr. 2 in der Fig. 6. Diese besondere Lichterscheinung werden wir eingehend im § 17 besprechen.

Bei konstanter Kapazität zeigt die Frequenz selbstverständlich nicht diejenige Proportionalität mit i, welche aus der Formel $f = \frac{1}{\tau_1}$ sich ergibt, wenn τ_2 vernachlässigt wird (was jedenfalls bis knapp vor dem Reißpunkte gestaltet ist) und A, M und λ_2 als Konstanten betrachtet werden (was dagegen im allgemeinen nicht angenommen werden darf). Bei großer Kapazität steigt die Frequenz langsamer an als es die

1) Die stroboskopische Methode von Holst und Oosterhuis, welche F. M. Penning (92) beschreibt, dürfte wohl bei sehr regelmäßigen Vorgängen den rotierenden Spiegel ersetzen können.

2) In der Tat tönt auch der Kondensator der Entladungsfrequenz entsprechend, wie Hittorf (19), Righi (48) u. a. bemerkt haben. Selbst die Entladungsröhre gibt einen Ton von sich (Righi (48), Valle (63)). Im allgemeinen sind jedoch diese Töne viel zu schwach, um zu genauen Messungen verwendet werden zu können.

Proportionalität erfordern würde, und das offenbar infolge der mit steigender Spannungsgleitgeschwindigkeit wegen der bestehenden Entladungsverzüge höher werdenden Zündspannung (§ 9). Bei kleiner Kapazität wächst dagegen die Frequenz stärker an, als es die Proportionalität erfordern würde. Hier spielt offenbar der selbst über die eigentliche Nachwirkungszeit sich erstreckende, die Zündspannung herabsetzende Einfluß jeder P.-Entl. die Hauptrolle. Die hier besprochenen Einflüsse kommen auch selbstverständlich dann zum Vorschein, wenn bei konstantem i die Kapazität abnimmt. Die Frequenz nimmt in diesem Falle nicht genau mit C umgekehrt proportional zu[1]). Sie steigt vielmehr zuerst langsamer, dann aber auch wiederum rascher als es dieses Gesetz erfordern würde (Valle (64)).

Für $C < C_1$ treten vor dem normalen Reißpunkte Gruppenentladungen auf. Das Bild der Glimmlichtbedeckung im rotierenden Spiegel entspricht dann der schematischen Zeichnung Nr. 3 in der Fig. 6 (als Beispiel ist die dreifache Gruppenentladung gewählt). Die Bedeckung ist bei der ersten P.-Entl. einer Gruppe stets bedeutend größer als bei den nächstfolgenden, welche im allgemeinen nicht merklich verschiedene Bedeckungen aufweisen. Das direkte, sehr auffallende Aussehen des Glimmlichtes entspricht genau diesem Sachverhalte, wodurch es bewirkt wird, daß die Kathodenbedeckung aus zwei längs dem Kathodendrahte aufeinander folgenden Teilen bestehend erscheint, der eine lichtstark und so lang wie die kürzere Partialentladungsbedeckung, der zweite lichtschwach und so lang wie die Differenz beider Bedeckungen. Beim Übergang zur kontinuierlichen Entladung entspricht das Aussehen der Gruppenentladung etwa der schematischen Zeichnung Nr. 4 der Fig. 6. Eine derartige Erscheinung hat gelegentlich S. N. Taylor (61) beobachtet und als Wechselspiel zwischen der diskontinuierlichen und der kontinuierlichen Entladung gedeutet.

Während Gruppenentladungen sich abspielen, läßt das Telephon einen Ton vernehmen, dessen Höhe der sehr kleinen Gruppenfrequenz gleich ist; wenn die Zahl der Entladungen in den einzelnen Gruppen genügend groß ist, so vernimmt man noch dazu einen der Frequenz dieser Entladungen entsprechenden Ton. Schon beim ersten Einsetzen der Gruppenentladung verändert sich jedoch nicht nur die Tonhöhe, sondern auch insbesondere die Klangfarbe des Tones so stark, daß diese Veränderung sehr genau als Anzeichen des erfolgten Überganges verwendet werden kann.

Ist die Kapazität C sehr klein, also $C < C_\infty$ (was fast immer geschehen muß, falls der Entladungsröhre keine Zusatzkapazität parallelgeschaltet wird), so gehen schließlich die Gruppenentladungen in die disk. Entl. 2. Art über (Fig. 6, Nr. 5). Die nach dem ersten anomalen Reißpunkte mit wachsender Speisestromstärke auftretenden Tonveränderungen gehen dann folgendermaßen vor sich. Nach der ersten plötzlichen Abnahme der Tonhöhe nimmt diese letzte wiederum mit i gleichmäßig zu, bis nochmals eine plötzliche und stärkere Abnahme der Tonhöhe erfolgt (Übergang zur dreifachen Gruppenentladung) usw. Schließlich, wenn die Zahl der Entladungen in den Gruppen schon ziemlich groß geworden ist, wird auch der entsprechende hohe Ton dann wahrnehmbar, neben welchem der äußerst niedrige, der Gruppenfrequenz entsprechende, fast verschwindet. Bei noch größerer Speisestromstärke hört man nur noch den hohen Ton, welcher durch gleich abstehende kurze Pausen unterbrochen erscheint (Gruppenfrequenz). Am Ende verschwinden auch diese Unterbrechungen und die disk. Entl. ist dann erreicht. Eine weitere Zunahme der Speisestromstärke bewirkt nur, wie bei der disk. Entl. 1. Art, eine entsprechende Zunahme der Tonhöhe, welche bis knapp vor dem normalen Reißpunkte besteht. Der Übergang zur kontinuierlichen Entladung erfolgt jedoch auch in diesem Falle durch das Unendlichwerden der Dauer der P.-Entl. In der Tat erniedrigt sich knapp vor dem Reißpunkte die Tonhöhe äußerst rasch, bis kein Ton mehr zu vernehmen ist. Bei sehr kleiner Kapazität ist es jedoch fast unmöglich diesen Übergang genau zu verfolgen (Fig. 6, Nr 6).

§ 15. **Entladungsschwingungen und diskontinuierliche Entladungen.** Wir haben am Ende des § 10 kurz bemerkt, daß bei Vorhandensein eines schwingungsfähigen Entladungsstromkreises auch im Gebiete der kontinuierlichen Entladungen periodische Veränderungen der Entladung auftreten können, welche allein als Schwingungen zu bezeichnen sind. Der dort gemachten Einteilung derselben in solche 1. und 2. Art (nach der beim Lichtbogen üblichen Nomenklatur (74)) entsprechen die dynamischen Charakteristiken $S''Y$, $S''Z$, bezw. $S''M''V''A'S''$ der Fig. 3. Nach Kaufmann dürften diese Schwingungen nur dann eintreten, wenn in S'' beide Bedingungen (17) und (18) (§ 7) erfüllt sind. Bei kleinerer Stromstärke, wenn S' an der Stelle von S'' tritt, so kann das nicht mehr der Fall sein. Infolgedessen ist es zu erwarten, daß

1) Aus der Annahme der indirekten Proportionalität der Frequenz mit der Kapazität hat J. Würschmidt eine Methode ersonnen, um die Eigenkapazität einer Entladungsröhre zu messen (86, 88).



Schwingungen nur bei hoher Stromstärke entstehen; bei abnehmender Stromstärke müssen sie schließlich durch eine wirklich kontinuierliche Entladung ersetzt werden. Erst bei einer noch viel kleineren Stromstärke kann der Übergang zur disk. Entl. (Springen) erfolgen. Die Anwendung der Kaufmannschen Bedingungen auf diese letzten ist darum sinnlos. Auch der Berechnung einer „äquivalenten Selbstinduktion" aus dem Werte der Springstromstärke durch Auflösung der Bedingung (18) nach L, wie sie J. Herweg (18) versucht hat, kann keine Bedeutung zugeschrieben werden. J. Herweg glaubte damit eine globale Charakterisierung der die Diskontinuität bewirkenden Hysteresiserscheinungen gewinnen zu können. Das könnte aber nur dann richtig sein, wenn die Kaufmannschen Bedingungen noch knapp vor dem normalen Springpunkte gültig wären.

Am vorteilhaftesten für die genaue Übersicht der Erscheinungen und prinzipiell richtiger ist es dagegen, beide Erscheinungen, die diskontinuierliche Entladung und die Entladungsschwingungen, voneinander getrennt zu behandeln.

Die Analogie zwischen der Schwingung 2. Art und der disk. Entl. 1. Art, bzw. zwischen der Schwingung 1. Art und der disk. Entl. 2. Art ist nur eine formale. In Wirklichkeit sind beide Erscheinungen grundverschieden. Auch bei vorhandener Selbstinduktion kann im allgemeinen kein stetiger Übergang von den disk. Entl. zu den Schwingungen und umgekehrt existieren. Dann übt nur die Hysteresis auf den Schwingungsvorgang, bzw. die Selbstinduktion auf den diskontinuierlichen Vorgang eine sekundäre modifizierende Wirkung aus. Der Wirkung auf Schwingungen kann prinzipiell dadurch Rechnung getragen werden, daß die Kaufmannschen Bedingungen nicht mehr auf die statische, sondern auf die dynamische Charakteristik angewendet werden, wie E. Riecke (40) es getan hat[1]). Dann können auch diese Bedingungen nach dem für Lichtbogenschwingungen von Simon und Barkhausen (vgl. 74) eingeführten Kriterium in der Weise verändert werden, daß für das Auftreten von Schwingungen einfach die Bedingung gilt, daß die dynamische Charakteristik im (zeitlichen) Mittel eine fallende sein muß.

Die Wirkung der Selbstinduktion auf disk. Entl. ist bis jetzt wenig studiert worden. Die Selbstinduktion muß sicher den Verlauf der dynamischen Charakteristiken zuerst abändern und infolgedessen sämtliche anomale Reißpunkte verschieben. Es kann aber auch vorkommen, daß bei jeder P.-Entl. und hauptsächlich bei den langdauernden längs der vor dem Punkte ξ stark fallenden dynamischen Charakteristik Schwingungen 2. Art auftreten, welche dann mit dem Erlöschen der P.-Entl. ihr Ende finden, um bei der nächsten wiederum aufzutreten. So hat Valle (64) oft knapp vor dem Übergange zur kontinuierlichen Entladung, wenn die P.-Entl. merklich dauerte (Fig. 6, Nr. 2)) einen sehr hohen Ton bis zum Erlöschen jeder P.-Entl. gehört. Erst bei erfolgtem Übergange hörte dieser Ton auf, was nämlich dadurch zu erklären ist, daß die damit erreichte statische Charakteristik eine steigende war, während die vor dem Übergange durchlaufene dynamische Charakteristik vor dem Punkte ξ noch eine stark fallende war. Die von Righi (48) bei großer Selbstinduktion aufgenommenen Stromkurven beweisen die hier erwähnte Tatsache. Wenn er die Selbstinduktion veränderte, so konnten merkwürdige Sprünge der Tonhöhe beobachtet werden, welche entweder durch Resonanzeffekte oder durch Übergänge von der einen zu der anderen Form der Gruppenentladungen (Valle (64)) erklärt werden können. Valle hat auch knapp vor dem Übergange der disk. Entl. 2. Art zur kontinuierlichen Entladung merkwürdige Sprünge der Tonhöhe bemerkt, jedoch bis jetzt diese Erscheinung nicht näher untersucht.

Die von Gehrcke, Reichenheim, Wertheimer (12) und später von J. Herweg (18) und von W. Schallreuter (52) als Schwingungen bezeichneten Vorgänge sind offenbar mit disk. Entl. identisch. Bei der Interpretation ihrer Arbeiten ist darum stets die abweichende Nomenklatur ins Auge zu fassen, wodurch sie die disk. Entl. 1. Art als Schwingungen 2. Art und die disk. Entl. 2. Art als Schwingungen 1. Art bezeichnen. Wirkliche Glimmlichtschwingungen, d. h. solche, welche den in der Fig. 3 gestrichelt gezeichneten dynamischen Charakteristiken entsprechen, scheinen dagegen diejenigen Entladungsvorgänge gewesen zu sein, welche K. W. Wagner (74) bei nicht zu hoher Eigenfrequenz des Entladungsstromkreises (von 7000—10000 $\sec^{-1}$) zwischen gekühlten und blanken Kupfer- bzw. Messingelektroden in nicht verdünnter Luft erhalten hat. Die Stromstärke war dabei von der Größenordnung eines Ampères und die Form der aufgenommenen dynamischen Charakteristiken stimmt mit der für Schwingungen 1. und 2. Art in der Fig. 3 angegebenen überein. Auch Schwingungen 3. Art, d. h. solche, die zu einer Rückzündung der Entladung im umgekehrten Sinne bei jeder Periode führen, hat K. W. Wagner (74) be-

1) Bei Schwingungen 2. Art ist noch der Einfluß der Entladungsverzüge usw., wie bei der disk. Entl. 1. Art in Rechnung zu ziehen.

obachtet, jedoch fast immer zusammen mit Bogenentladungen. Es ist ja ohne weiteres klar, daß bei so großen Stromstärken, wo schon eine starke Entladungsgattung möglich ist, periodische Vorgänge entstehen müssen, welche, insoweit sie bis zum vollständigen Erlöschen des Entladungsprozesses führen, während jeder P.-Entl. auch die schwächeren Entladungsgattungen vorübergehend zum Vorschein bringen müssen. Darum erscheinen auch solche Vorgänge derart verwickelt, daß man vorläufig noch gezwungen ist, auf ihre theoretische Behandlung zu verzichten.

§ 16. Andere Diskontinuitätsgebiete. Wenn in einer Entladungsröhre nach Überschreitung des Diskontinuitätsgebietes D_0 die kontinuierliche Entladung einmal erreicht wird, so besitzt sie noch keine positive Säule (vgl. § 17 und 18). Diese letzte entsteht nur dann, wenn die Stromstärke über eine bestimmte Grenze anwächst. Meistens ist diese positive Säule bei niedrigen Drucken geschichtet. Dann entwickelt sich dieselbe bei wachsender Stromstärke bekanntlich in der Weise, daß die Schichten die eine nach der anderen scheinbar aus der Anode herauswachsen und nach der Kathode fortschreiten. Valle (70) hat dabei beobachtet, daß jedes Erscheinen einer neuen Schicht durch das Auftreten einer regelmäßigen Diskontinuität gekennzeichnet ist, welche genau nach dem aus der Fig. 2 für das Gebiet D_1 sich ergebenden Gesetze vor sich geht. Zuerst ist die Frequenz sehr hoch, dann nimmt sie mit wachsender Speisestromstärke ab und steigt wiederum am Ende bis zu den höchsten Werten auf. Die Intermittenz besteht aus einem Wechselspiele zwischen der Entladung mit n Schichten und derjenigen mit $(n+1)$ Schichten. Vor dem Auftreten der Intermittenz besteht die Entladung mit n Schichten in einem engen i-Gebiete kontinuierlich; nach dem Aufhören der Diskontinuität geschieht dasselbe von der Entladung mit $(n+1)$ Schichten. Ein Beispiel davon (Luft) ist in der folgenden Tabelle enthalten.

Die Beobachtung der Intermittenzen geschah mit dem Telephon und mit dem rotierenden Spiegel. Dabei war die Entladungsröhre mit schwarzem Papier umhüllt, welches einen langen aber sehr engen Schlitz, parallel der Entladungsachse, besaß. Dadurch war die Untersuchung der zeitlichen Veränderungen der Lichterscheinung ermöglicht, denn sonst hätte die bedeutende Breite derselben die Anwendbarkeit der rotierenden Spiegel ausgeschlossen.

Die unter den beschriebenen Verhältnissen in den Diskontinuitätsgebieten aufgenommenen

Drahtförmige *Al*-Elektroden im Abstande von 50 mm.

$i(10^{-5}$A.)	V (Volt)	Schichtenzahl	Bemerkungen
18,2	400	0	k. E. mit dunklem Rumpfe
—	—	0—1	Intermittenz
21,8	415	1	k. E. mit einer Schicht
—	—	1—2	Intermittenz
21,8	420	2	k. E. mit zwei Schichten
—	—	2—3	Intermittenz
25,5	425	3	k. E. mit drei Schichten
—	—	3—4	Intermittenz
36,4	435	4	k. E. mit vier Schichten
—	—	—	darauffolgende Intermittenzen und Kontinuitäten
83,8	470	7	Die Schichten ziehen sich nach der Anode zurück und es entsteht eine ungeschichtete pos. Säule an ihrer Stelle.
273,0	525	7	
442,0	550	5	
612,0	595	3	
642,0	605	2	

Teile der Stromspannungskurve kommen für die statische Charakteristik nicht in Betracht. Bei jeder Veränderung der Schichtenzahl, also auch der Verteilung der Raumladungen längs der Gasstrecke, entsteht nämlich eine neue Entladungsgattung, welche eine eigene, wenn auch sehr kurze, statische Charakteristik besitzt (§ 4). Eine Verbindung dieser kurzen Kurvenstücke durch die in den Diskontinuitätsgebieten aufgenommenen Stromspannungskurven darf überhaupt nicht vorgenommen werden. Die hier beschriebenen Erscheinungen benötigen natürlich noch einer eingehenderen Untersuchung. Es werden sich dabei höchstwahrscheinlich Elemente auffinden lassen, welche für die Theorie der Schichtenbildung von Nutzen sein werden.

Die hier beschriebenen Intermittenzen sind die einzigen, welche im Gebiete der reinen Glimmentladung die Existenz von genau begrenzten Diskontinuitätsgebieten erwiesen haben. Vielleicht waren die von H. A. Perkins (34) beobachteten Intermittenzen von derselben Art. Die von Righi (49, 50) aufgefundenen Intermittenzen zwischen Entladungen, welche von magnetischen Strahlen begleitet waren, und solche, bei denen diese letzten fehlten, dürfen als eine ganz besondere Klasse von Erscheinungen betrachtet werden.

Intermittenzen zwischen der Glimmentladung und der Bogenentladung oder der Funkenentladung sind des öfteren beobachtet worden (Cady und Vinal (4), O. Lehmann (28), H. Sieveking (56)). Die ersten hatten bei den Versuchen eine starke Selbstinduktion im Stromkreise eingeschaltet. Die von ihnen beobachtete Intermittenz dürfte demnach eher eine Glimmstrom-Bogenstrom-Schwingung als eine wirkliche disk. Entl. gewesen sein. Schwingungen und Diskontinuitäten sind ja auch hier

nicht mehr so gut zu unterscheiden, wie bei kleinen Stromstärken.

V. Spezielle Beobachtungen an diskontinuierlichen Entladungen.

§ 17. Die Partialentladungen. Um die Erscheinungen, welche bei jeder P.-Entl. vor sich gehen, genauer zu untersuchen, empfiehlt es sich, zuerst langdauernde P.-Entl. zu benützen. Die schematische Zeichnung der Fig. 7 soll die Ergebnisse der Beobachtung langdauernder P.-Entl. im rotierenden Spiegel wiedergeben (Valle (64, 67, 70)). Eine photographische Aufnahme des entsprechenden Bildes mit der Methode der beweglichen lichtempfindlichen

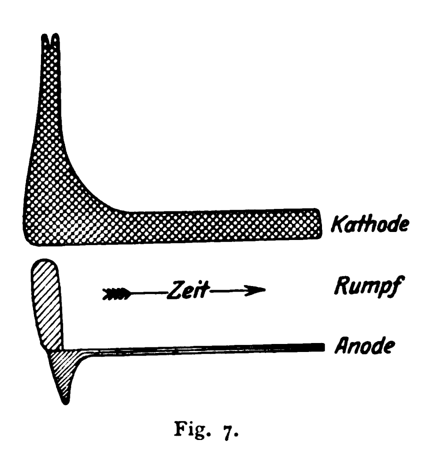


Fig. 7.

Platte (72) gelang dem Verfasser dieses Berichtes bis jetzt noch nicht. Die Partialentladung beginnt mit dem Einsetzen einer Lichterscheinung an der Kathode und einer von der Anode bis kurz vor der Kathode sich ausbreitenden schwachen diffusen Lichterscheinung, welche sofort erlischt (man vgl. § 18). Diese diffuse Lichterscheinung hat Valle (59) positive Anfangssäule genannt. Einem Vorschlage von R. Holm folgend, wird sie von nun an als das Glimmen des Townsend-Stromes bezeichnet werden. Die Elektrodenlichter breiten sich inzwischen bis zum Erreichen einer maximalen Bedeckung auf die Elektrodenoberflächen aus, und zwar am bedeutendsten auf diejenigen der Kathode. Die Entstehungszeit der P.-Entl. ist dann offenbar zu Ende und die Raumladungen haben sich normalerweise im Gase ausgebildet. Die P.-Entl. nimmt infolgedessen das gewöhnliche Aussehen der schwächsten Gattung der Glimmentladung an, welche einen dunklen Rumpf besitzt. Die Elektrodenlichter verkleinern sich dann wiederum, bis sie eine minimale Ausdehnung erreichen, welche sie auch während des längsten übrigbleibenden Teiles der Entladungsperiode fast unverändert beibehalten[1]).

Wenn die jeweilige Ausdehnung (die Länge bei drahtförmigen Kathoden) der Glimmlichtbedeckung annähernd als Maß der momentanen Entladungsstromstärke angesehen werden darf[2]), so bestätigt das Bild der P.-Entl. im rotierenden Spiegel den theoretisch, bei der Besprechung der entsprechenden dynamischen Charakteristik ($A'g'M'$, Fig. 3) bestimmten allgemeinen Gang der Veränderungen der Entladungsstromstärke während einer P.-Entl.

Das Anwachsen der Elektrodenbedeckung am Beginne der P.-Entl. erfolgt äußerst rasch. Daß in Wirklichkeit ein solches Anwachsen mit der Zeit vorkommt und nicht die maximale Elektrodenbedeckung schon beim ersten Einsetzen der P.-Entl. plötzlich erreicht wird, ergibt sich am besten aus der Neigungsänderung, welche die annähernd geradlinigen Bilder der genannten Bedeckungen am Anfang der P.-Entl. erfahren, wenn die Geschwindigkeit des rotierenden Spiegels stark erhöht wird oder sogar der Drehsinn des genannten Spiegels plötzlich umgekehrt wird (Valle, (70)).

Die pro Partialentladung übergehende Elektrizitätsmenge hängt in erster Linie von dem Werte der Kapazität ab. Einen besonderen Einfluß üben jedoch auch bei konstanter Kapazität die Veränderungen, welche die Werte der Zünd- und der Löschspannung bei abnehmender oder zunehmender Speisestromstärke erfahren, und insbesondere der Wert dieser Speisestromstärke selbst, wenn in der Nähe des Reißpunktes eine bedeutende Verlängerung der Entladungsdauer eintritt, aus. Dann steht die während der eigentlichen Entladungsperiode durch das Gas übergehende Elektrizitätsmenge mit der aus der Entladung des Kondensators von der Spannung A' bis zu der Spannung M' herstammenden, welche annähernd schon in der Entstehungszeit verbraucht wird, in keiner Beziehung. Nur im Gebiete der kleinsten Stromstärken und selbst

1) Die P.-Entl. durchläuft in diesem Teile der Periode sehr langsam ein der statischen Charakteristik fast paralleles Kurvenstück (§ 7 u. § 10). Es ist auch möglich, daß die Entwicklung der P.-Entl. unter besonderen Verhältnissen auch über die Glimmentladung mit dunklem Rumpfe führe. Dann entsteht während der P.-Entl. eine positive Säule. Die entsprechende Erhöhung der Stromstärke macht aber gleichzeitig die Elektrodenspannung kleiner, wodurch die Entladung erlischt. Das ist in engen langen Geißler-Röhren gewöhnlich der Fall (§ 21).

2) Das kann allerdings nur in erster Annäherung gelten, denn das Hehl-Wilsonsche Gesetz darf in Wirklichkeit nur auf stationäre Zustände angewendet werden. Während der Entstehungszeit einer P.-Entl ist die zweifache Grenzionisierung an der Kathode noch nicht voll ausgebildet. Eine normale unveränderliche Stromdichte besteht deswegen ebenfalls an der Kathode noch nicht.

dann nur, wenn die P.-Entl. eine, nicht merklich von Z sich unterscheidende, sehr kurze Zeit andauert, kann erwartet werden, daß die pro P.-Entl. übergehende Elektrizitätsmenge sich bei konstanter Kapazität mit genügender Annäherung von der Speisestromstärke als unabhängig erweise[1]). Schon Hittorf (19) hat das bemerkt, jedoch immer noch eine gewisse Zunahme der Elektrizitätsmenge mit wachsender Stromstärke aufgefunden.

J. Würschmidt (86, 87) machte die Annahme, daß auch bei sehr kurzdauernden P.-Entl. das Hehl-Wilsonsche Gesetz im Mittel gültig sei. Wenn diese Annahme annähernd trifft, so muß die maximale Glimmlichtbedeckung b (welche allein gemessen werden kann, weil der rotierende Spiegel das Entladungsbild in dem behandelten Falle zu wenig ausbreitet) mit der pro P.-Entl. übergehende Elektrizitätsmenge e proportional gesetzt werden. Dieser Elektrizitätsmenge entspricht eine mittlere Stromstärke $\frac{e}{\tau_2}$ (τ_2 = Entladungsperiode). Ist etwa a der für die kontinuierliche Glimmentladung geltende Proportionalitätsfaktor des Hehl-Wilsonschen Gesetzes ($b = aI$), so ist offenbar:

$$b = \frac{ae}{\tau_2}. \tag{20}$$

e kann annähernd aus der galvanometrisch gemessenen mittleren Entladungsstromstärke I_m durch Division mit der Frequenz n zu $\frac{I_m}{n}$ errechnet werden. Dann ist:

$$b = \frac{aI_m}{\tau_2 n},$$

wo aI_m die bei einer mit I_m gleichen Speisestromstärke zufälligerweise (infolge langsamer Hysteresiserscheinungen) auftretenden kontinuierlichen Entladung vorhandene Bedeckung b_0 bedeutet. Es ist somit:

$$b = \frac{b_0}{\tau_2 n},$$

woraus

$$\tau_2 = \frac{bn}{b_0} \tag{21}$$

sich ergibt. Würschmidt hat nach dieser Methode Werte für die Entladungsdauer τ_2 aufgefunden, welche (im Druckbereiche von 1,5 bis 8,0 mm Hg) von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-4} sec und somit bedeutend kleiner waren als die aus den Oszillogrammen von Valle für die Entstehungszeit Z sich ergebenden Zahlen (§ 11). Besondere Folgerungen können jedoch aus dieser Tatsache nicht gezogen werden, da beide Bestimmungsmethoden viel zu ungenau waren.

Nach der elementaren Theorie dürften sowohl e wie τ_2 mit wachsender Kapazität proportional zunehmen, also b konstant bleiben. In der Tat wächst b mit der Kapazität sehr stark an, wie alle Experimentatoren beobachtet haben. Es handelt sich dabei offenbar um eine sehr komplizierte Wirkung, welche schon beim ersten Einsetzen der P.-Entl. auftritt und es ermöglicht, daß bei großer Kapazität die Spannung in den ersten Augenblicken der Stoßionisierung nicht sofort abnehme, wodurch zu einer nachherigen Bildung einer starken Gasleitfähigkeit (während der fast konstanten Entstehungszeit Z) Anlaß gegeben werden kann. Das kann bei kleiner Kapazität nicht vorkommen (§ 11).

Da τ_2 bei gleichbleibender Kapazität bis knapp vor dem Reißpunkte sehr langsam mit i zunimmt, so dürfte eigentlich nach der Formel (20) eine schwache Abnahme der Glimmlichtbedeckung mit wachsender Stromstärke eintreten (e darf nämlich in diesem Falle annähernd als konstant betrachtet werden). In der Tat ist auch hier eine Zunahme der Bedeckung stets zu beobachten. Der Grund dafür muß offenbar derselbe sein, nur die Wirkung ist eine viel kleinere, wie bei wachsender Kapazität. Würschmidt hat überhaupt bemerkt, daß, wo immer auch eine Ursache vorhanden ist, welche die Entladungsdauer verlängert, die Glimmlichtbedeckung selbst größer wird. Der Grund dafür ist jedoch nicht in der eigentlichen Verlängerung der Entladungsdauer zu suchen, sondern vielmehr in der Wirkung, welche dieselben Faktoren, die die Entladungsdauer verlängern, auch auf die maximale, am Ende der Entstehungszeit erreichbare Gasleitfähigkeit ausüben. Die beobachtbare Glimmlichtbedeckung darf nämlich im allgemeinen als annähernd proportional mit der entsprechenden maximalen Entladungsstromstärke angesehen werden. Wenn die stärkere erste P.-Entl. einer Gruppe bei diskontinuierlicher Gruppenentladung eine größere Glimmlichtbedeckung aufweist als die ihr folgenden, so ist auch diese Tatsache mit der hier besprochenen Ursache in Verbindung zu setzen.

§ 18. Das Glimmen des Townsend-Stromes und sein dunkler Raum (Valle, (69)). Das Glimmen des Townsend-Stromes, welches

1) Die in Rede stehende Unabhängigkeit dürfte nur dann genau auftreten, wenn vor jeder P.-Entl. die Stromquelle ausgeschaltet werden würde. Dann hätte man aber auch nicht mehr mit disk. Entl. zu tun. Etwas Ähnliches geschieht beim Vorschalten einer Funkenstrecke veränderlicher Länge. Tatsächlich hat dann J. Würschmidt (86, 87) die erwartete Unabhängigkeit konstatiert, wenn er die Frequenz durch Veränderung der Länge der Funkenstrecke variierte.

nur im ersten Momente des Entstehens einer P.-Entl. im Raume zwischen den Elektroden aufblitzt und nachher sofort erlischt, kommt offenbar deswegen zustande, weil in jenem Momente das elektrische Feld längs der Entladungsstrecke noch nicht jene besondere Gradientverteilung aufweist, welche bei vollkommen ausgebildeter Glimmentladung die Feldstärke im Rumpfe unter dem minimalen für die Lichterregung durch Elektronen erforderlichen Werte herabsetzt. Demzufolge kann im Rumpfe beim Beginn der Entladung noch ein hoher Potentialgradient bestehen und nicht nur Lichterregung, sondern auch eine starke Stoßionisierung von seiten der eben in jenem Momente an der Kathode durch den positiven Ionenstoß entstandenen Elektronen auftreten. Sobald aber ein normaler Kathodenfall sich ausgebildet hat (d. h. sobald die Entstehungszeit Z der P.-Entl. verstrichen ist), so muß auch diese Innenionisierung und auch die Lichterregung aufhören, weil der Potentialgradient im Rumpfe unter den erforderlichen Minimalwert herabsinkt.

Der hier besprochene Townsend-Strom ist an und für sich kein selbständiger Entladungsvorgang. Die von der Kathode abgestoßenen Elektronen erzeugen ihn wie es die Thermoelektronen in dem von Townsend untersuchten Falle tun. Infolgedessen ist auch die Zündspannung A_0 nicht mit der zur Erhaltung eines selbständigen Townsend-Stromes nötigen kleinsten Elektrodenspannung zu verwechseln (man vgl. diesbezüglich E. Dubois (6) und R. Holm (21)).

Die ungemein kurze Dauer des Glimmens des Townsend-Stromes verleiht ihm die Eigenschaft den Zustand der Entladungsstrecke (die Potentialverteilung) beim ersten Einsetzen jeder Partialentladung in gewissem Sinne direkt wahrnehmbar zu machen. Diese wichtige Eigenschaft tritt bei disk. Entl. 2. Art insbesondere hervor. Jede P.-Entl. entsteht hier in einem Augenblicke, wo die für die Glimmentladung charakteristische Potentialverteilung noch nicht ganz verschwunden ist. Infolgedessen blitzt der Townsend-Strom nur an denjenigen Stellen der Gasstrecke auf, wo die Feldstärke über den erforderlichen Minimalwert schon angewachsen ist. In den anderen Gebieten bleibt die Entladungsstrecke dunkel. Insbesondere ist bei disk. Entl. 2. Art das Glimmen des Townsend-Stromes durch einen mehr oder minder breiten dunklen Raum in zwei leuchtende Teile getrennt. Das geschieht deswegen, weil in dem mittleren Gebiete des Rumpfes die Feldstärke nach dem Erlöschen einer jeden E.-Entl. ein Minimum besitzt, welches auch während eines großen Teiles der Nachwirkungszeit und trotz dem einsetzenden Anstieg der Elektrodenspannung als relatives Minimum erhalten bleibt. Die Breite des in der Umgebung dieses Minimums auftretenden dunklen Raumes der positiven Anfangssäule muß natürlich von der zwischen zwei aufeinanderfolgenden P.-Entl. verfließenden Zeit τ_1 abhängig sein, welche jedenfalls ihrerseits kleiner als T sein muß.

Die Veränderung von τ_1 kann auch durch eine Veränderung der Spannungsgleitgeschwindigkeit $v = \frac{i}{C}$ bewirkt werden. Die Versuche ergaben stets eine Zunahme der Ausdehnung des dunklen Raumes mit steigendem v, gleichviel ob das Ansteigen von v durch eine Verminderung der Kapazität oder durch eine Erhöhung der Speisestromstärke bewirkt war. Bei einem bestimmten höchsten Werte der Spannungsgleitgeschwindigkeit verschwindet das Glimmen des Townsend-Stromes an der Kathodenseite vollständig, nachdem es zu einer sehr engen leuchtenden Schicht in der Nähe der Kathode zusammengeschrumpft ist. Bei noch höherem v ist dann nur der an der Anode liegende Teil vorhanden, welcher selbst bald verschwindet. Schon vor dem Einsetzen der kontinuierlichen Entladung (wenn i erhöht wird) ist der Rumpf vollständig dunkel geworden.

Die in der Tafel wiedergegebenen photographischen Aufnahmen lassen die ganze Reihenfolge der Lichterscheinungen erkennen, welche bei wachsender Stromstärke (von rechts nach links) auftreten. Die zwei ersten Bilder entsprechen der disk. Entl. 1. Art, die vier darauffolgenden der disk. Entl. 2. Art. Die vier letzten Bilder sind nach dem n. Reißpunkte, d. h. bei kontinuierlicher Entladung, aufgenommen worden.

Das erste Auftreten des dunklen Raumes (drittes Bild von rechts beginnend) erfolgt im allgemeinen, wenn die disk. Entl. 2. Art schon entstanden ist. Beide Erscheinungen brauchen nämlich nicht gleichzeitig aufzutreten. Das erfolgt, nach Valle, nur dann, wenn die Kapazität die höchsten, das Entstehen der disk. Entl. 2. Art noch gestattenden Werten ($< C_\infty$) annimmt. Im Grenzfalle nimmt die Stelle, wo der dunkle Raum in der positiven Anfangssäule zum ersten Male entsteht, eine bestimmte Lage an, welche der Anode näher steht als der Kathode. Diese Lage dürfte dann die Stelle erkennbar machen, wo das Potentialgradient bei der, knapp vor dem Einsetzen einer P.-Entl., nach beendigtem Wiederherstellungsprozeß, bestehenden unselbständigen (Sättigungs-)Strömung sein Minimum aufweist. Für planparallele ausgedehnte Elektroden könnte infolgedessen das

Verhältnis der Entfernungen der in Rede stehenden Stelle von den Elektroden dem Verhältnisse der Ionenbeweglichkeiten gleichgesetzt werden. Für drahtförmige Elektroden in Luft hat Valle für das Verhältnis der Entfernungen Werte aufgefunden, welche zwischen 1,7 (für 2 mm Druck) und 3,0 (für 0,1 mm Druck) enthalten waren.

Bei nicht zu geringer Kapazität ist auch die Nachwirkungszeit T aus dem Werte der beim ersten Einsetzen des dunklen Raumes vorkommenden Frequenz f zu bestimmen. Dann kann einfach $\tau_1 = T = 1/f$ gesetzt werden, weil τ_2, die Entladungsdauer vernachlässigt werden darf. Bei den Valleschen Versuchen ergaben sich immer, wie wir schon im § 11 bemerkt haben, für T Werte von der Größenordnung 10^{-3} sec.

Bei den Gruppenentladungen, welche insbesondere dann genau zu beobachten sind, wenn die Kapazität ziemlich groß (jedoch kleiner als C_1) ist, besitzt das Glimmen des Townsend-Stromes bei der ersten P.-Entl. jeder Gruppe keinen dunklen Raum; die darauffolgenden P.-Entl. zeigen dagegen einen schon merklich ausgedehnten dunklen Raum. Das bestätigt in auffallender Weise die Theorie der Gruppenentladungen (§ 12).

Aus dem Gesagten geht insbesondere hervor, daß das Glimmen des Townsend-Stromes, welche so kurz andauert, daß es direkt ohne Hilfe des rotierenden Spiegels bei voller Lichtstärke untersucht werden kann, die Potentialverteilung im Innern der Gasstrecke in dem Momente, wo eine P.-Entl. entsteht, zu erkennen gibt. Die allmählich bei langsam abnehmender Frequenz auftretenden Veränderungen der entsprechenden Lichterscheinung in der positiven Anfangssäule (vom fünften bis zum neunten Bilde der photographischen Tafel, von links beginnend) macht demnach die Reihenfolge der raschen Veränderungen sozusagen stroboskopisch sichtbar, welchen die Potentialverteilung längs der Gasstrecke nach dem Erlöschen einer P.-Entl. unterliegt. Bei der Interpretation der sichtbaren Veränderungen muß natürlich als unabhängige Variable der reziproke Wert der Frequenz, d. h. annähernd die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Entladungen vergehende Zeit gewählt werden. Valle hat auf diese Weise auch die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher die anfangs voneinander sehr entfernten Grenzen des dunklen Raumes sich annähern. Es ergab sich dabei eine ausgesprochene Abhängigkeit dieser Geschwindigkeit von der Entfernung zwischen der Grenze und derjenigen Stelle, wo der dunkle Raum verschwand. Die Geschwindigkeit war sowohl für die Kathoden- als für die Anodengrenze bei gleicher Entfernung annähernd dieselbe und nahm mit der Entfernung sehr stark ab. Mit wachsender Kapazität nahmen ebenfalls überall die hier in Rede stehenden Geschwindigkeiten bedeutend ab. Über die in diesem Paragraphen besprochenen Erscheinungen ist in der älteren Literatur keine Andeutung zu finden. Es mag nur erwähnt werden, daß die zufälligerweise von W. P. Graham (14) und R. Reiger (36) beobachteten Entladungen mit einer nur in der Nähe der Kathode leuchtenden positiven Säule den hier besprochenen Entladungserscheinungen entsprechen dürften. Auch J. Stark (59) erwähnt vorübergehend, daß ausnahmsweise eine derartige Ausbildung der positiven Säule bei Gasentladungen auftreten kann.

§ 19. Zündspannung und Löschspannung. Über die Zündspannung und die Löschspannung bei disk. Entl. (D_0) hat zuerst S. N. Taylor (61) eine Untersuchung mit Verwendung der Braunschen Röhre angestellt. Es stellte sich dabei heraus, daß mit wachsender Frequenz die Zündspannung im allgemeinen abnimmt, die Löschspannung dagegen zunimmt. Diese Tatsachen stehen mit der Theorie (§ 9 und § 10) in vollem Einklange. Die Bestimmung der Löschspannung gelingt jedoch insbesondere bei raschen Prozessen sehr schwer. Dann sind überhaupt nur aus den ebenfalls nicht leicht zu erhaltenden dynamischen Charakteristiken zuverlässige Werte für die Löschspannung zu entnehmen. Aus einigen von Valle (64) oszillographisch bestimmten dynamischen Charakteristiken können folgende Zahlen entnommen werden.

Frequenz	Löschspannung	Zündspannung
30 sec^{-1}	270 Volts	750
109 „	275 „	750
555 „	400 „	700

Die Abhängigkeit von der Frequenz kommt dabei sehr deutlich zum Vorschein[1]); diese Zahlen reichen jedoch zur Konstruktion der kritischen Kurve nicht aus, da die entsprechenden Werte der Entladungsstromstärke sehr schwankend sind.

Bei der kritischen Kurve muß nämlich als Abszisse die Entladungsstromstärke gewählt werden, welche im Momente der Zündung oder des Erlöschens der Entladung im Gase besteht; sie ist im allgemeinen schwer zu ermitteln. Eben deswegen wird es in der Praxis vorgezogen, die Zündkurve, welche leichter zu bestimmen ist, anzugeben. Bei dieser letzten wird als Abszisse irgendeine Größe gewählt, welche nur die

1) Die von F. M. Penning (92) vor kurzem bestimmten Werte geben ein bedeutend besseres Beispiel der hier besprochenen Abhängigkeit (man vgl. den bei der Korrektur hinzugefügten § 23).

Raschheit des periodischen Vorganges zu charakterisieren vermag: die Speisestromstärke (Geffcken (10)), die Frequenz (Mauz und Seeliger (30)) oder die Kapazität Geffcken (10), (Valle (69)). Die physikalisch offenbar bedeutungsvollere kritische Kurve wird somit in der Praxis durch eine leichter bestimmbare Kurve ersetzt, welche überdies den Vorteil aufweist, daß die Veränderungen der Zündspannung infolge der Entladungsverzüge bei ihr besonders hervortreten.

So ergaben tatsächlich die Zündkurvenaufnahmen von E. Mauz und R. Seeliger (30) bei Erhöhung der Frequenz von 0 bis 10^3 sec^{-1} für die Zündspannung den infolge der Entladungsverzüge zu erwartenden Verlauf, d. h. zuerst eine Zunahme und dann weiter eine Abnahme der Zündspannung bis zu ihrem statischen Werte und manchmal auch unter denselben[1]). Bei konstanter Frequenz nahm die Zündspannung mit wachsender Spannungsgleitgeschwindigkeit infolge der Entladungsverzüge stets bedeutend zu.

H. Geffcken hat die Aufnahme der Zündkurve bis zum anomalen Reißpunkte (d. h. bei unserer Deutung seiner Versuchsergebnisse (§ 13) bis zum Auftreten der disk. Entl. 2. Art) verfolgt und dabei ganz ähnliche Verhältnisse aufgefunden. Bei disk. Entl. 2. Art hat Valle (69) schon früher eine fast bis zur statischen Löschspannung führende Abnahme der Zündspannung beobachtet.

In bezug auf die Methoden, welche zur Bestimmung der Zündspannung ersonnen worden sind, ist folgendes zu sagen. Diese Methoden sind zweckmäßig als dynamische Methoden zu bezeichnen, weil das Bestehen einer ununterbrochen vor sich gehenden disk. Entl. während der Messung das Auftreten abnorm hoher Entladungsverzüge infolge einer mangelhaften diffusen Ionisation der Gasstrecke ausschließt. J. Geffcken (10) hat dagegen eine Ventilröhre (Elektronenröhre, deren Anode mit dem Gitter verbunden war) in der Zuleitung zu einem der Entladungsröhre parallelgeschalteten Elektrometer eingeschaltet. Bei Ausschaltung der Ventilröhre maß dann das Elektrometer, wenn die Entladung kontinuierlich war, die zugehörige Brennspannung. E. Mauz und R. Seeliger (30) verwendeten eine Wechselstromkompensationsmethode, wodurch die in einem die in Betrieb stehende Entladungsröhre und eine Ventilröhre enthaltenden Nebenstromkreise wirkende Wechselspannung potentiometrisch solange verringert wurde, bis die maximale an einem Voltmeter gemessene Spannung eben einen Strom in die Ventilröhre bewirkte. Die von G. Valle (69) verwendete Methode stützte sich auf folgende Überlegungen. Wenn eine disk. Entl. bestimmter Frequenz in einer Entladungsröhre vor sich geht, so bewirkt eine Abnahme der elektromotorischen Kraft E der Stromquelle das plötzliche Erlöschen der Entladung, sobald $E = A$ wird[1]). Der genauen Formel:

$$\tau_1 = v \ln \frac{E - M}{E - A} \tag{15}$$

nach erfolgt das Erlöschen der Entladung für $\lim E \to A$ wegen des Unendlichwerdens des Logarithmus fast sprungsweise. Die minimale elektromotorische Kraft, bei welcher eine schon vorhandene disk. Entl. bestimmter Frequenz plötzlich erlischt, kann demzufolge mit der für ihre Frequenz geltende Anfangsspannung identifiziert werden. In der Tat bewirkt die mit der Abnahme der elektromotorischen Kraft parallelgehende Abnahme der Frequenz eine Erhöhung der Zündspannung, welche noch rascher die Entladung zum Erlöschen bringt. Die Genauigkeit der Meßmethode wird dadurch erhöht. Valle hat die Veränderung der elektromotorischen Kraft stufenweise durch Ausschaltung einzelner Akkumulatorenzellen bewirkt (Genauigkeit der Messung etwa 2 Volts). Bei potentiometrischer Veränderung von E könnte selbstverständlich die Genauigkeit der Messung erhöht werden. Die Vallesche Methode ist später von E. Dubois (6) systematisch zur Untersuchung der Abhängigkeit der Zündspannung von der Natur der Elektroden verwendet worden.

W. Schallreuter (52) hat, jedenfalls nur bei kleiner Frequenz, die Zündspannung und die Löschspannung gleichzeitig bestimmt. Er verwendete dabei ein Saitengalvanometer, welches unter Benützung eines sehr großen Vorschaltwiderstandes als Voltmeter der Entladungsstrecke parallel geschaltet war. Aus den gleichzeitig wegen der Netzhautnachempfindung sichtbaren Extremlagen der schwingenden Saite ergaben sich die Werte von A und M. Die Zuverlässigkeit der Methode, wurde durch gleich-

1) Aus diesem besonderen Verlauf der Zündkurve, welche bei sehr kleinen Stromstärken steigend ist, erklärt sich auch die Tatsache, daß die Stromspannungskurve, welche bei disk. Entl. der Theorie nach stets fallend sein müßte, bei den kleinsten Stromstärken in Wirklichkeit steigend ist (Valle (65)).

1) Bei kontinuierlichen Entladungen dürfte dagegen E bis zu $M_0 < A$ herabsinken, ohne das Erlöschen der Entladung zu bewirken. Es ergibt sich daraus die etwas paradox erscheinende Tatsache, welche auch stets konstatiert werden kann, daß bei Verwendung einer Stromquelle geringer elektromotorischer Kraft, wenn eine Entladung überhaupt durch Kunstgriffe noch erzeugbar, diese stets kontinuierlich ist. Nur bei größerer elektromotorischer Kraft wird das Bestehen einer disk. Entl. erst möglich.

zeitige Anwendung einer, derjenigen von Mauz und Seeliger (30) sehr ähnlichen Kompensationsmethode mit Gleichstrom geprüft. Schallreuter bezweckte hauptsächlich bei seinen Messungen die Abhängigkeit der Grenzspannungen vom Drucke zu bestimmen. Die von Schallreuter gefundenen Beziehungen waren im großen ganzen schon bekannt. Seine Messungen verdienen jedoch ein besonderes Interesse, weil sie zuverlässige Werte liefern und überdies auf reine Edelgase (*He*, *Ne*, *Ar*) oder auf Mischungen derselben in genau angegebenem Verhältnisse sich beziehen. Aus den Bestimmungen von Schallreuter ergibt sich mit Sicherheit, daß auch in den Edelgasen die Differenz $A-M$ mit wachsendem Drucke beständig zunimmt, daß die Druckabhängigkeit für beide Grenzspannungen qualitativ die gleiche ist und daß ein Minimum beider Grenzspannungen bei einem bestimmten niedrigen Werte des Druckes vorhanden ist. In bezug auf die hier besprochenen Methoden muß bemerkt werden, daß sie eigentlich nicht die Zündspannung und die Löschspannung zu bestimmen gestatten, sondern bloß die maximale und die minimale während einer Periode auftretende Elektrodenspannung liefern (man vgl. § 10).

§ 20. Einfluß des Druckes, der Elektrodenentfernung, der Gasart und der Elektroden auf diskontinuierliche Entladungen. Die Wirkung von Druckveränderungen auf disk. Entl. steht in enger Beziehung mit der am Ende des vorigen Paragraphen besprochenen Druckabhängigkeit der Grenzspannungen. Bei gleichbleibenden Eigenschaften des speisenden Stromkreises müssen demzufolge die Frequenzen (wenn sie entfernt vom normalen Reißpunkte, d. h. auch vom Frequenzsturz, gemessen werden) mit zunehmendem Drucke abnehmen. Das ist durch die Vergrößerung sowohl der Ladungsperiode wie auch der Entladungsperiode bewirkt. Bei großer Stromstärke muß jedoch die Vergrößerung dieser letzten auch eine merkliche Zunahme der Gesamtleitfähigkeit der Entladungsstrecke bewirken (§ 17) und infolgedessen dem Abnehmen der Frequenz mit wachsendem Drucke entgegenwirken. In der Tat hat Valle (64) bei kleinen Stromstärken das Abnehmen der Frequenz mit steigendem Drucke konstatiert, bei großen Stromstärken dagegen ein deutliches Zunehmen derselben beobachtet. Der normale Reißpunkt verschiebt sich bei wachsendem Drucke nach Stellen höherer Stromstärke. Dasselbe geschieht mit sämtlichen anomalen Reißpunkten, welche sich nach Stellen größerer Speisestromstärke und kleinerer Kapazität verschieben (Geffcken (10), (Valle (64)). Mit wachsendem Drucke erweitert sich somit das ganze Gebiet D_0 bedeutend. Ähnliche Verhältnisse dürften auch bei konstantem Drucke mit wachsender Elektrodenentfernung auftreten. Es fehlen jedoch brauchbare Versuchsergebnisse darüber vollständig.

Die erwähnte Abhängigkeit der Breite des Gebietes D_0 vom Drucke bringt mit sich, daß, wie bekannt ist, bei hohem Drucke überhaupt nur disk. Entl. möglich sind, wenn die Bogenentladung nicht auftreten kann. Die bei hohen Drucken auftretenden Funkenentladungen stellen jedoch eine von der eigentlichen Glimmentladung ganz verschiedene Entladungsgattung dar, so daß eigentlich bei hohen Drucken die Existenz einer viel verwickelteren Reihenfolge der Erscheinungen während einer jeden Periode vermutet werden muß. Ähnliche, jedenfalls den neuen Verhältnissen angepaßte Erscheinungen dürften nach Valle (70) wohl auch bei kleinem Drucke unter Benützung sehr großer Elektrodenentfernungen reproduzierbar sein und dabei eine eingehendere Untersuchung der Vorgänge gestatten.

Die Ausbreitung des Gebietes D_0 nach Stellen höherer Stromstärke bringt es auch natürlich mit sich, daß knapp vor dem Übergange zur kontinuierlichen Entladung, bei wachsendem Drucke die Leistung des diskontinuierlichen Prozesses sich erhöht. Dabei kann die Frequenz durch entsprechende Veränderung der Kapazität jeden beliebigen Wert erhalten. Die Verwendung der disk. Entl. zur Erzeugung bedeutend intensiver Hochfrequenzströme (durch magnetische Kopplung) ist also als prinzipiell möglich zu erklären. Zur Schätzung der dabei in Wirklichkeit erhältbaren Leistung von seiten einer Entladungsröhre (Glimmlampe) hat Schallreuter (52) die maximale Stromstärke gemessen, welche bei verschiedenen Drucken und verschiedener Gasfüllung erreicht werden konnte, ohne das Aufhören der Diskontinuität zu bewirken. Auch die Lautstärke des von einem im Stromkreise eingeschalteten Telephone emittierten Tones zeigte entsprechende Veränderungen, welche zur Schätzung der Leistung verwendet werden konnten. Bei einem Drucke von 30 mm *Hg* ergaben sich maximale Stromstärken von $1{,}517 \cdot 10^{-3}$ A. (im Ne), $1{,}734 \cdot 10^{-3}$ A. (in einem *Ne-He*-Gemische im Verhältnisse 3 : 1), $2{,}600 \cdot 10^{-3}$ A. (im reinen *He*). Die Überlegenheit des reinen Heliums als Gasfüllung für die Verwendung einer Glimmlampe als Hochfrequenzgenerator kann somit als erwiesen gelten.

Es handelt sich hier jedenfalls nur um eine quantitative Wirkung der Gasart auf die disk. Entl. Über eine qualitative Wirkung der Gas-

art auf die in Rede stehenden Vorgänge ist bis jetzt nichts bekannt geworden. Gassiot (8,9) benützte eine Kohlendioxydfüllung, Hittorf (19, 20) Wasserstoff, Righi (48) Luft, die ebenfalls von Valle und Geffcken (10) verwendet worden ist; Herweg (18) hat neben Luft, auch Stickstoff und Wasserstoff benützt. Die qualitative Übereinstimmung der bei allen diesen Untersuchungen erzielten Ergebnisse ist auffallend. Valle hat vor kurzem in Stickstoffoxydul disk. Entl. 2. Art erzeugt und dabei ganz ähnliche Erscheinungen im leuchtenden Rumpfe beobachtet, wie sie bei Luftfüllung auftreten.

Über den Einfluß des Elektroden auf disk. Entl. ist heute noch wenig bekannt. Daß bei Metallen mit höherem Kathodenfall die Zündkurve höher liegen muß, wie Geffcken (10) beobachtet hat, ist selbstverständlich. E. Dubois (6) fand in H, CO_2 und Luft bei noch unbenützten Elektroden eine starke Herabsetzung der Zündspannung, welche, seiner Meinung nach, durch das Vorhandensein salzartiger Verunreinigungen in dem noch unbenützten Metalle zu erklären ist, die eine sekundäre Elektronenemission von seiten der Kathode bewirken. Die Wärmekapazität der Elektroden muß natürlich eine Wirkung auf die langsame Hysteresis (§ 8), insoweit diese hauptsächlich thermischen Ursprungs ist, ausüben (Geffcken (10)). Die Form der Elektroden muß endlich, indem sie den Verlauf des Feldes längs der Gasstrecke bestimmt ebenfalls eine sekundäre Wirkung auf die Erscheinungen ausüben. Diese Wirkung ist jedoch, insoweit diskontinuierliche Glimmentladungen in Betracht kommen, bis jetzt nicht direkt untersucht worden.

§ 21. Einfluß der Temperatur auf diskontinuierliche Entladungen. Hier kommt offenbar nur der Einfluß einer gleichmäßigen Erwärmung der ganzen in der Entladungsröhre enthaltenen Gasmasse in Betracht. Bei lokaler Erwärmung der einen oder der anderen Region der Entladung entstehen natürlich lokale Dichteveränderungen in der Gasstrecke, welche auf die Grenzspannungen ihren Einfluß ausüben und den Entladungsvorgang verändern. Solche Erscheinungen lassen aber den reinen Einfluß der Temperatur nicht erkennen.

Bei gleichmäßiger Erwärmung der ganzen Gasmasse (d. h. bei isometrischer Erwärmung der Gasstrecke) haben zuerst G. C. Schmidt (53) und später L. Amaduzzi (1) das Verschwinden der positiven Säule (vgl. Anm. 1 auf S. 481) einer Glimmentladung beobachtet. Gleichzeitig nahm die Stromstärke zu. Valle (68, 71) hat diese Erscheinung näher untersucht, und zwar bei den Vorversuchen, sogar mit denselben Geißler-Röhren, welche Amaduzzi verwendet hatte. Es stellte sich dabei heraus, daß die Erscheinung nur dann zustande kam, wenn die Entladung diskontinuierlich war. Das Verschwinden der positiven Säule kam dadurch zustande, daß die disk. Entl., welche anfangs der 1. Art angehörte bei wachsender Erwärmung in die Gruppenentladung und von dieser in eine disk. Entl. 2. Art überging. Schließlich ging auch diese letzte Entladungsart in die kontinuierliche Entladung über. Eine gleichmäßige Erwärmung der Gasstrecke bewirkt also genau dieselben Erscheinungen wie die Erhöhung der Speisestromstärke. In der Tat wächst auch bei wachsender Temperatur die mittlere Entladungsstromstärke bedeutend. Um die ganze Reihenfolge der Veränderungen zu erhalten, genügte bei den Valleschen Versuchen eine Erwärmung bis etwa 300° vollständig. Sämtliche im Laboratorium vorhandenen Geißlerröhren mit den verschiedensten Gasfüllungen wurden ausprobiert und immer konnten genau dieselben Erscheinungen beobachtet werden.

Die Erklärung derselben sucht Valle in der Verlängerung der Nachwirkungszeit auf, welche durch die die Ionenwiedervereinigung herabsetzende Temperaturerhöhung bewirkt wird. Jedenfalls ist eine Erhöhung der diffusen Ionisierung der Gasstrecke oder eine direkte Herabsetzung der Zündspannung durch die Erwärmung als Ursache der Erscheinung auszuschließen, da die dazu erforderliche Erwärmung eine viel höhere sein müßte. Die Zündspannung nimmt natürlich beim Übergange zur disk. Entl. 2. Art sehr stark ab, aber das ist nur als eine normale Erscheinung zu betrachten, welche beim genannten Übergange stets auftreten muß (§ 19). Aus den Versuchen Valles kann darum mit einer gewissen Sicherheit geschlossen werden, daß die Erwärmung einer Entladungsstrecke die Nachwirkungszeit herabsetzt (§ 11).

Wenn auch die Temperatur, insoweit sie genügend klein bleibt, nicht als direkter Ionisator in Betracht kommen kann, so ist jedoch zu vermuten, daß eine künstliche sekundäre Ionisation der Entladungsstrecke zu ähnlichen Erscheinungen Anlaß geben dürfte, wie sie bei Erhöhung der Temperatur tatsächlich beobachtet worden sind. Versuche in dieser Richtung sind jedoch bis jetzt noch nicht unternommen worden. R. Reiche (41) hat ja die Entladungsstrecke bei seiner Untersuchung sekundär ionisiert, aber die von ihm erzielten Ergebnisse sind für den gewünschten Zweck nicht direkt verwendbar. Valle hat vor kurzem eine glühende Kathode angewendet und dabei durch Veränderung ihres Glühzu-

standes ebenfalls die Aufeinanderfolge sämtlicher Arten der disk. Entl. und den Übergang zur kontinuierlichen Entladung bewirkt. Es ist jedoch noch fraglich, ob diese Erscheinung wirklich von der Elektronenemission oder nicht vielmehr von der im Gase (3—4 mm Druck) erzeugten Erwärmung bewirkt war.

Über die bei diskontinuierlichen Prozessen im Gase erzeugte Joulesche Wärme sind bis jetzt, wenn man von älteren Untersuchungen und Betrachtungen (E. Goldstein (13); E. Wiedemann u. G. C. Schmidt (81)) absieht, genaue Versuche nicht unternommen worden.

§ 22. Nebenerscheinungen: die Empfindlichkeit der diskontinuierlichen Entladungen. Anwendungen. Eine besondere Eigenschaft der disk. Entl. ist durch ihre ausgesprochene Empfindlichkeit gegen jede äußere Einwirkung gegeben. So fand schon Hittorf (19), daß die disk. Entl. bei Annäherung von Leitern reagiert und ihr Aussehen sowie ihre Frequenz beim Berühren der Entladungsröhre mit der Hand verändert. Diese Erscheinung ist später durch Beobachtungen von J. Stark (59), R. Reiger (36), G. Valle (63) und W. Schallreuter (52) bestätigt worden. Sie erklärt sich leicht durch Veränderungen der Kapazität der Entladungsröhre.

O. Berg (2) fand bei seinen Versuchen, daß Erdungen der Anode oder der Kathode beträchtliche Veränderungen des Elektrodenpotentials bewirkten, welche vom Gasdruck und von der Polarität der geerdeten Elektrode abhängig waren. Über eine ähnliche Erscheinung bei unsymmetrisch gebauten Elektroden beschäftigten sich R. Swingedauw (60) und A. Heidweiller (16). Valle (63) hat sämtliche Punkte des Stromkreises nacheinander zur Erde abgeleitet und dabei einen Einfluß auf die Frequenz und auf die Glimmlichtbedeckung aufgefunden, welche von der Lage des geerdeten Punktes im Stromkreise abhängt. In der einen Hälfte des Stromkreises war der Einfluß positiv (Erhöhung der Frequenz, Abnahme der Glimmlichtbedeckung), in der anderen Hälfte dagegen negativ. Im Grenzpunkte fehlte der Einfluß vollständig.

A. Righi (42, 43) fand bei unsymmetrischen Elektroden eine Wirkung der Vertauschung derselben auf die Stromstärke und auf die Elektrodenspannung, was ohne weiteres verständlich ist. Interessant ist dagegen die ebenfalls bei unsymmetrischen Elektroden von Righi (46) beobachtete Wirkung einer Veränderung der Lage des Vorschaltwiderstandes im Stromkreise. Die Stromstärke und die Lichterscheinung veränderten sich dabei bedeutend. Valle (63) hat diese Erscheinung auf die Veränderung der Gesamtkapazität der Entladungsröhre zurückgeführt, welche infolge der nicht zu vernachlässigenden Kapazität des Widerstandes, bei unsymmetrisch gebauten Elektroden, dann auftreten muß, wenn der Widerstand von der Kathodenseite nach der Anodenseite des Stromkreises oder umgekehrt verlegt wird.

Der Einfluß eines Magnetfeldes auf disk. Entl. ist von E. Wiedemann (79) zuerst beobachtet worden. Die disk. Entl. ging bei seinen Versuchen in die kontinuierliche über, sobald ein Magnet der Entladungsröhre genähert wurde. T. Collodi (5) hat eingehender die Wirkung eines Magnetfeldes auf disk. Entl. unter Veränderung der Elektrodenform und der Feldstärke untersucht. Bei kleiner Feldstärke fand er eine Herabsetzung des Entladungspotentials; bei sehr starken Feldern dagegen eine Erhöhung desselben. Wenn eine geschichtete positive Säule vorlag, so bewirkte das Magnetfeld die Verschiebung der Schichten nach der Anode und endlich ihr vollständiges Verschwinden unter Zurücklassung einer ungeschichteten Säule. Collodi setzte diese Erscheinungen mit der Righischen Theorie der magnetischen Strahlen in Beziehung, wodurch er manches erklären konnte.

Eine Einwirkung elektromagnetischer Wellen auf disk. Entl. hat ebenfalls Righi (44, 45) beobachtet. Die von E. Wiedemann und H. Ebert (80) entdeckte Frequenzerhöhung infolge einer Bestrahlung der Methode mit ultraviolettem Lichte ist durch den, die Zündspannung herabsetzenden Hallwachs-Effekt zu erklären. Viele derartige Versuche lassen sich heute bequem mit Glimmlampen aufstellen, wie mehrfach berichtet wird.

Die Empfindlichkeit der disk. Entl. gegen äußere Einflüsse kann also als Kriterium zur Unterscheidung der diskontinuierlichen von der kontinuierlichen Entladung gelten, wenn das Telephon oder der rotierende Spiegel nicht mehr verwendet werden können.

R. Reiger (36) hat mit Entladungsröhren gearbeitet, welche eine Kapillarverengung in der Mitte besaßen. Dabei hat er oft beobachtet, daß die Entladung in bestimmten Regionen diskontinuierlich war, während sie in den übrigen ganz kontinuierlich verlief. Die erwähnte Beobachtung Reigers dürfte mit jener von E. Wiedemann und G. C. Schmidt (81) übereinstimmen, welche in einer Trichterröhre das Licht in der Trichterregion kontinuierlich fanden, während dieses in den übrigen Teilen der Entladungsröhre diskontinuierlich war. R. Reiger (37) hat aus seinen Beobachtungen den Schluß gezogen, daß die Anwendung des Tele-



phons zur Untersuchung von disk. Entl. nicht einwandfrei ist.

Die Anwendbarkeit der disk. Entl. für praktische Zwecke kommt, wie wir schon bemerkt haben, nur bei mittelgroßen Drucken in Betracht, weil nur dann die Leistung verhältnismäßig groß ist und zugleich die Frequenz bis zu jedem gewünschten Werte erhöht werden kann. Gehrcke, Reichenheim und Wertheimer (12) haben eine derartige Vorrichtung als Generator starker ungedämpfter Schwingungen für die Zwecke der drahtlosen Telegraphie verwendet. W. Schallreuter (52) hat eine ähnliche Vorrichtung als sehr wertvollen Ersatz des Induktoriums für Laboratoriumsmeßzwecke (Leitfähigkeit der Elektrolyten, Dielektrizitätskonstante) verwendet. Andere praktische Anwendungen sind bis heute nicht bekannt geworden.

§ 23. Neueste Arbeiten über diskontinuierliche Entladungen (15. Mai 1926). Vor kurzem ist eine Arbeit von F. M. Penning (92) erschienen, welche Beiträge zur Kenntnis der disk. Entl. in Neon liefert. Penning mißt mit Hilfe einer Ventilröhre, in welcher die Stromrichtung umgekehrt werden kann, die Maximal- und die Minimalspannung (§ 10 u. § 18) während einer Periode. Wir haben schon erwähnt, daß diese Spannungen mit der Zünd- und der Löschspannung nicht genau übereinstimmen; sie zeigen jedoch gewöhnlich dieselbe Abhängigkeit von der Frequenz. Penning hat tatsächlich die von der Theorie (§ 18) für die Zünd- und Löschspannung geforderte Abhängigkeit konstatiert. Daß er die Minimalspannung immer bedeutend kleiner fand als die minimale statische Brennspannung der kontinuierlichen Glimmentl., darf nach den im § 13 enthaltenen Bemerkungen nicht wundern. Im allgemeinen liefern die Beobachtungen von Penning eine ausgezeichnete Bestätigung der in diesem Berichte entwickelten Theorien und ausgesprochenen Ansichten.

Als prinzipieller Faktor der Nachwirkung (§ 11) betrachtet Penning die Restionisation, welche erst allmählich nach dem Erlöschen der leuchtenden Entladung verschwindet, und gründet darauf eine graphische Methode, um die Abklingungskurve aus Einzeldaten von Versuchen bei verschiedener Speisestromstärke i und konstanter Kapazität C zu zeichnen. Die Methode ist allerdings nur bei einer im Vergleiche mit der Gesamtperiode sehr kleinen Entladungsdauer einwandfrei; sie kann aber eben darum bei kleinen Stromstärken sehr gute Dienste leisten, wo meine nur für größere Stromstärken (disk. Entl. 2. Art) brauchbare Methode des dunklen Raumes (§ 18), welche das Verschwinden der Raumladungen während der Nachwirkungszeit besonders hervorhebt, nicht mehr angewendet werden kann. Auffallend ist die auch von Penning nach seiner Methode aufgefundene Größenordnung der Nachwirkungszeit, welche unabhängig von dem Kapazitätswerte immer 10^{-3} sec betrug. Penning erwähnt den von U. A. Oschwald u. A. G. Tarrant (93) für die Entionisierungszeit, bei zeitweiser Ausschaltung der Stromquelle gefundenen Wert $< 5 \cdot 10^{-5}$ sec. Diese Zahl stimmt aber mit der von Klahre (§ 11), ebenfalls bei Ausschaltung der Stromquelle, bestimmten Größenordnung (10^{-3} sec) gar nicht überein.

Für eine sehr kleine Speisestromstärke (d. h. am linken Ende des Gebietes D_0, Fig. 2) hat Penning bei den kleinsten Kapazitäten die Möglichkeit des Bestehens einer kontinuierlichen Entladung nachgewiesen. Das liefert eine ausgezeichnete Bestätigung der von R. Seeliger und J. Schmekel (55) gemachten Beobachtungen, wovon schon im § 7 die Rede gewesen ist. Die in Betracht kommende Entladungsart muß unzweifelhaft als eine Townsend-Entladung aufgefaßt werden. Darum kann auch die von Penning gemachte Beobachtung keinen Beweis dafür liefern, daß das Springen (Übergang von der kontinuierlichen zur disk. Entladung bei abnehmender Stromstärke (§ 13)) durch die plötzlich eintretende Unmöglichkeit des weiteren Bestehens einer kontinuierlichen Entladung nicht bestimmt ist. Meines Erachtens ist das Springen (Geffcken (10)) gerade durch diese Bedingung charakterisiert (§ 13); in dem Bedingungsatze muß natürlich hervorgehoben werden, daß die Entladung, welche unter dem Springpunkte nicht mehr kontinuierlich bestehen kann, eine Glimmentladung ist. Die hier dargelegte Auffassung des Springpunktes glaubte Geffcken (10) aus dem Grunde nicht annehmen zu dürfen, weil die Springstromstärke bei seinen Versuchen mit der Kapazität abnahm. Ich habe schon die Ansicht ausgesprochen (§ 13), daß in dem von Geffcken untersuchten Falle die in die disk. Entl. niedriger Frequenz überspringende Entladung nicht kontinuierlich war, sondern den disk. Entl. 2. Art angehörte. Dann ist die Kapazitätsabhängigkeit erklärt. W. Dällenbach (89) scheint damit einverstanden zu sein, obwohl er an der Verwechslung zwischen Schwingungen und disk. Entl. (§ 15) festhält. Dällenbach verwirft jedoch die einfache Annahme, daß der Springpunkt gegenüber dem Reißpunkte bloß infolge der langsamen Hysteresis verschoben erscheint (§ 13). Nach ihm spielen hier die zufälligen Unregelmäßigkeiten der Entladungsstromstärke die Hauptrolle; diesbezüglich stimmt er also mit der Geffckenschen Erklärung überein. Ich würde damit einverstanden

sein (§ 13), wenn bei dem in Rede stehenden Springpunkte tatsächlich eine kontinuierliche Entladung in die disk. überginge.

Die Beobachtungen von Penning scheinen jedenfalls diese letzte Möglichkeit zu bestätigen. Im Gebiete der von Geffcken als kontinuierliche und von mir als den disk. Entl. 2. Art angehörend angesehenen Entladungen hat Penning im Neon nur Unterschiede von etwa 2 Volt zwischen der Maximal- und der Minimalspannung aufgefunden (Meßgenauigkeit 1 Volt). Meines Erachtens ist aber dieses Ergebnis mit der Theorie der disk. Entl. 2. Art (welche durch die Resultate einer großen Zahl von Beobachtungen bestätigt worden ist) wohl im Einklang zu bringen. Denn es ist leicht denkbar und sogar höchst wahrscheinlich, daß unter besonderen Umständen disk. Entl. 2. Art, welche bei den kleinsten Kapazitäten (d. h. bei sehr hoher Frequenz) eine zu enge und kurze Schleife QR (Fig. 4) längs der kritischen Kurve durchlaufen müßten, infolge der eintretenden Phasenverschiebung zwischen den Veränderungen der Elektrodenspannung und dem instantanen Zustande der Entladungsstrecke, sich nicht mehr merklich von kontinuierlicher Entladung unterscheiden können. Ich möchte dann von einer „pseudo-kontinuierlichen“ Entladung reden, welche, eine Abart der disk. Entl. 2. Art darstellend, der untersten noch unbestimmten Zone des Diagrammes der Fig. 5 entsprechen würde. Als Anzeichen dafür, daß diese Entladung mit der theoretisch definierten kontinuierlichen Entladung nicht übereinstimmt, dürfte eben die Tatsache gelten, daß die Stromspannungskurve fallend ist und daß die Lichterscheinung, besonders an der Anode, von der bei der theoretisch definierten kontinuierlichen Entladung auftretenden verschieden ist.

In bezug auf die am Ende des § 22 kurz besprochenen Anwendungen der disk. Entl. zu wissenschaftlichen oder didaktischen Zwecken ist die Arbeit von R. Mecke und A. Lambertz (91) zu erwähnen. Die Empfindlichkeit der in einer Glimmlampe erzeugten disk. Entl. sowohl gegen Erdungen wie gegen kleine Veränderungen des Vorschaltwiderstandes und der Kapazität wird dabei in mannigfacher Weise zu Demonstrations- und Meßzwecken benutzt. Auch auf eine etwas ältere Arbeit von H. Geffcken und H. Richter (90) ist hier zu verweisen.

VI. Literatur.

1) L. Amaduzzi. Mem. Acc. Bologna VII, **3**, 91, 1918.
2) O. Berg, Boltzmannsche Festschr. 793, 1904.
3) M. Cantor, Wied. Ann. **67**, 481, 1899.
4) W. G. Cady-Vinal, Physik. Zeitschr. **10**. 569, 1909.
5) T. Collodi, Rend. R. Acc. Lincei **19**, 637, 1910.
6) E. Dubois, Annales de Physique **20**, 153, 1920.
7) H. Ebert, Sitzungsber. Phys.-med. Soc. Erlangen **24**, 1894.
8) J. P. Gassiot, Proc. Roy. Soc. X, 393, 1860.
9) —, Proc. Roy. Soc. XII, 329, 1862; Pogg. Ann. **112**, 156, 1862.
10) H. Geffcken, Physik. Zeitschr. **26**, 241, 1925.
11) E. Gehrcke, Handb. der Radiologie von Marx III, 197—199, 1916.
12) E. Gehrcke, Reichenheim, Wertheimer, Patentschr. der Poliphos Elektr.-Ges. D.R.P. 270610, 273534, 295761.
13) E. Goldstein, Wied. Ann. **12**, 90, 1881.
14) W. P. Graham, Wied. Ann. **64**, 74, 1898.
15) A. Hagenbeck u. H. Veillon, Verh. naturf. Ges. Basel **21**, 89, 1910.
16) A. Heidweiller, Wied. Ann. **48**, 213, 1893.
17) H. Hertz, Wied. Ann. **19**, 782, 1883; Ges. Werke I **13**, 242, 1895.
18) J. Herweg, Physik. Zeitschr. **13**, 633. 1912.
19) W. Hittorf, Wied. Ann. **7**, 553, 1879.
20) —, Wied. Ann. **20**, 705, 1883; **21**, 90, 1884.
21) R. Holm, Physik. Zeitschr. **25**, 497, 1924; **26**, 414, 1925.
22) Th. Homén, Acta Soc. Sc. Fannicae **16**, 25, 1886.
23) W. Kaufmann, Göttinger Nachrichten 243, 1899.
24) O. Lehmann, Wied. Ann. **22**, 305, 1884.
25) —, Wied. Ann. **56**, 304, 1895.
26) —, Zeitschr. für Elektrochemie **2**, 463, 1896.
27) —, Verh. naturw. Ver. Karlsruhe **12**, 1896.
28) —, Die elektrischen Lichterscheinungen, Halle 1898.
29) —, Ann. d. Phys. **7**, 1, 1902.
30) E. Mauz u. R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **26**, 47, 1925.
31) S. Marsh, Ann. d. Physik **32**, 438, 1910.
32) C. A. Mebius, Ann. d. Phys. **54**, 520, 1895.
33) S. O. Pearson u. H. St. Ansom, Proc. Roy. Soc. **34**, 175, 1922.
34) H. A. Perkins, Compt. Rend. **18**, 1170, 1909.
35) —, Compt. Rend. **21**, 1389, 1909.
36) R. Reiger, Sitzungsber. Phys.-med. Soc. Erlangen **37**, 107, 1905.
37) —, Physik. Zeitschr. **7**, 68, 1906.
38) E. Riecke, Ann. d. Phys. **4**, 592, 1901.
39) —, Ann. d. Phys. **16**, 293, 1905; Göttinger Nachrichten 6, 1904.
40) —, Göttinger Nachrichten 253, 1907.
41) R. Reiche, Ann. d. Phys. **52**, 109, 1917.
42) A. Righi, Rend. R. Acc. Lincei **6**, 83, 1890.
43) —, Mem Acc. Bologna, 13 nov. 1892.
44) —, Mem. R. Acc. Lincei, 7 nov. 1897.
45) —, Rend. Acc. Bologna, 29 mag. 1898.
46) —, Rend. Acc. Bologna **1**, 1898—99.
47) —, Rend. R. Acc. Lincei (5), I, 352, 457, 1902.
48) —, Rend. Acc. Bologna **6**, 188, 1902.
49) —, Physik. Zeitschr. **11**, 158, 1910.
50) —, Physik. Zeitschr. **15**, 528, 1914.
51) E. Rumpf, Ann. d. Phys. **66**, 50, 1921.
52) W. Schallreuter, Über Schwingungserscheinungen in Entladungsröhren, Braunschweig 1923.
53) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **1**, 625, 1900.
54) R. Seeliger, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **20**, 353, 1924.
55) R. Seeliger u. J. Schmekel, Physik. Zeitschr. **26**, 471, 1925.
56) H. Sieveking, Ann. d. Phys. **20**. 209, 1906.
57) W. Spottiswoode u. S. F. Moulton, Phil. Trans. **1**, 165, 1879; **2**, 561, 1880.
58) J. Stark, Ann. d. Phys. **1**, 430, 1900.
59) —, Die Elektrizität in Gasen, Leipzig 1902 und im Winkelmanns Handbuch der Physik IV, 1905.
60) R. Swingedauw, Wied. Ann. **65**, 543, 1898.
61) S. N. Taylor, Phys. Rev. **18**, 321, 1904.
62) J. J. Thomson, Die Elektrizität in Gasen (Ewers), Leipzig 1900.

63) G. Valle, Sitzungsber. Akad. Wien **121**, 63, 1912.
64) —, Sitzungsber. Akad. Wien **123**, 1753, 1914.
65) —, Sitzungsber. Akad. Wien **127**, 1339, 1918.
66) —, Nuovo Cim. (VI), **18**, 165, 1919.
67) —, Nuovo Cim. (VI), **18**, 249, 1919.
68) —, Annuario scientifico industriale, I. sem. 1920.
69) —, Nuovo Cim. (VI), **23**, 343, 1922.
70) —, Sulla relazione esistente fra i vari fenomeni delle scariche elettriche, che si manifestano a differenti pressioni. Trieste 1922.
71) —, Nuovo Cim. (VI), **25**, 87, 1923.
72) —, Nuovo Cim., Genn.-Apr. 1924.
73) —, Physik. Zeitschr. **26**, 495, 1925.
74) K. W. Wagner, Der Lichtbogen als Wechselstromerzeuger. Leipzig 1910.
75) Warren de la Rue u. H. Müller, Phil. Trans. **168**, 155, 1878.
76) —, Compt. Rend. **86**, 1072, 1878.
77) —, Ann. d. chem. et phys. (5), **24**, 433, 1881.
78) E. Wiedemann, Wied. Ann. **10**, 202, 1880.
79) —, Wied. Ann. **20**, 756, 1883.
80) E. Wiedemann u. H. Ebert, Sitzungsber. Phys.-med. Soc., Erlangen 1887; Wied. Ann. **33**, 241, 1888.
81) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **66**, 314, 1898.
82) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **158**, 35, 252, 1876.
83) —, Die Lehre der Elektrizität IV, I, 495 u. ff., 1885.
84) G. Wiedemann u. R. Rühlmann, Pogg. Ann. **145**, 235, 364, 1872.
85) A. Winkelmann, Handbuch der Physik III, I, 337 u. f., 1893.
86) J. Würschmidt, Inaugural-Diss., Erlangen 1909.
87) —, Ber. deutsch. Phys. Ges. 300, 1909.
88) —, Ber. deutsch. Phys. Ges. 360, 1909.
89) W. Dällenbach, Physik. Zeitschr. **27**, 101, 1926.
90) H. Geffcken u. H. Richter, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 511, 1924.
91) R. Mecke u. A. Lambertz, Physik. Zeitschr. **27**, 86, 1926.
92) F. M. Penning, Physik. Zeitschr. **27**, 187, 1926.
93) U. A. Oschwald u. A. G. Tarrant, Proc. Roy. Soc. **36**, 262, 1925.

Turin, Physikalisches Institut der Universität. März 1926.

(Eingegangen 20. März 1926.)

BESPRECHUNGEN.

A. Landé, Die neuere Entwicklung der Quantentheorie. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. V. 8°. XI und 180 S. m. 13 Abbildungen. 2., völlig umgearbeitete Auflage. Leipzig u. Dresden, Th. Steinkopff. 1926. Geh. M. 12.—, geb. M. 13.20.

Der Zweck der wissenschaftlichen Forschungsberichte ist, dem engeren Fachmann eine zusammenfassende Darstellung zu geben von den Fortschritten, welche in letzter Zeit auf dem behandelten Gebiet erzielt wurden. Dadurch, daß eine gewisse Vertrautheit mit dem Stoff vorausgesetzt ist, ist es möglich, eine erschöpfende Darstellung zu geben, ohne den Umfang übermäßig anschwellen zu lassen. Mehr als auf irgendeinem andern Gebiet braucht man eine derartige zusammenfassende Darstellung in der Quantentheorie, bei deren vielseitiger Entwicklung es nicht leicht ist, den Überblick über die Literatur zu behalten. Jedem Theoretiker wird daher die 2. Auflage des Landéschen Buches eine hochwillkommene Neuerscheinung sein. Denn dieses Buch bringt in klarer, über der Sache stehender Darstellung alles, was die Forschung in den letzten Jahren zutage gefördert hat. Im Gegensatz zur 1. Auflage, welche sich fast ausschließlich mit den Fragen des Atombaues befaßte, ist diese Neubearbeitung der ganzen Quantentheorie gewidmet, sie bringt also insbesondere auch die Statistik sehr ausführlich. Das 1. Kap. befaßt sich mit der Theorie der Strahlung und dem großen Dilemma Wellen oder Quanten. Die beiden nächsten Abschnitte bringen die Gesetze der Linienspektren und ihre modellmäßige Deutung. Ein breiter Raum ist dem Problem der Dubletts gewidmet, das ja zeitweilig eine der Hauptursachen für die Zweifel an der Realität der Modelle bildete. (Der inzwischen von Goudsmith und Uhlenbeck durch die Hypothese des magnetischen, um seine Achse rotierenden Elektrons gefundene Ausweg aus diesen Schwierigkeiten konnte nicht mehr berücksichtigt werden.) Das 4 Kap. betrifft das Magneton, das 5. die Molekülbildung und die Bandenspektren. Das 6. Kap. gilt der Quantentheorie der Aggregatszustände. Sehr ausführlich wird die Einsteinsche Theorie der Gasentartung besprochen, welche der Statistik durch die Einführung einer Art „Interferenz der Materie“ ganz neue Wege weist. Die beiden letzten Abschnitte behandeln die mathematischen Methoden der Quantelung. Besonders wertvoll ist die zum Schluß gegebene klare Darstellung der Heisenbergschen Quantenmechanik. Ein reiches Literaturverzeichnis (340 Zitate!) schließt das inhaltsreiche Buch, dessen Gebrauch dem Theoretiker viel Zeit und Mühe ersparen wird. Joos.

H. Hahn, Physikalische Freihandversuche. I. Teil. Gr.-8°. XX u. 259 S. m. 309 Abbildungen. 2., verbesserte u. vermehrte Auflage. Berlin, Otto Salle. 1926. M. 7.—.

Der vorliegende Teil I, enthaltend „Nützliche Winke, Maß und Messen, Mechanik der festen Körper“, ergänzt die in 2. Auflage bisher erschienenen Teile II („Flüssigkeiten und Gase“ 1916) und III („Licht“ 1912). H. hat das Werk auf mittelbare Anregung Schwalbes und unter Benutzung eines Nachlasses unternommen und unter Benutzung von Quellen, die ausführlich bis in die 80er Jahre, zum Teil bis ins klassische Altertum zurückgehen, eine Fülle von Material zusammengetragen (Teil I enthält 445 Versuche). Seine Absicht ist, die Schätze an leicht improvisierbaren und vielfach hervorragend lehrreichen Versuchen, die teils den Taschenspielerkünsten vergangener Zeiten, teils den Einfällen großer Physiker, teils der Schulpraxis entstammen, für den physikalischen Unterricht weiteren Kreisen zugänglich zu machen, so, daß auch ein Dorfschullehrer in den Stand gesetzt werden soll ohne mehr Hilfsmittel, als Gegenstände des täglichen Gebrauchs und das bescheidene Werkzeug eines „Nagelkastens“, den Naturunterricht auf Versuche zu gründen. Daneben soll das Buch Material liefern für gemeinverständliche Vorträge. Ob freilich das Werk bei seinem Umfang die gewünschte Verbreitung erlangen kann, mag bezweifelt werden. Als Handbuch dagegen erfüllt es alle Anforderungen in Reichhaltig-

keit, Stoffanordnung und Übersichtlichkeit, auch der Literaturangaben. Die „Nützlichen Winke" werden vielen willkommen sein, und bieten mehr als nur zur Ausführung der Freihandversuche nötig ist. Unter diesen findet sich manches weniger wertvolle, allzu Spielerische, andere Versuche dagegen sind von ausgezeichneter Brauchbarkeit, so insbesondere außer einigen mehr oder weniger bekannten klassischen Experimenten (Heron, Aristoteles, Stevin, Galilei) das, was über Sonnenuhren, Schwerpunkt, innere Reibung, freien Fall, Erhaltung des Dralls gebracht wird. Unter dem Titel „Fallende Körpergruppen" findet sich einiges, was sehr wohl zur Demonstration des Äquivalenzprinzips der allgemeinen Relativitätstheorie dienen könnte. E. Nies.

Kurt Loebinger, „Gewinn aus Kohle". Vortrag gehalten am 27. November 1925 im Sitzungssaal der A. E. G. in Berlin.

Einleitend werden die Kosten für die verschiedenen Braun- und Steinkohlen zusammengestellt und an Hand interessanter Kurven, die den Wärmepreis der verschiedenen Kohlen als Funktion des Bahnweges unter Berücksichtigung des Kesselwirkungsgrades darstellen, die Radien der Wettbewerbsfähigkeit sehr schön zur Anschauung gebracht.

Es zeigt sich so, daß die Absatzmöglichkeiten der einzelnen Kohlen beschränkt sind, und daß bei der geringen Hoffnung auf Verringerung der Förderkosten die Aussichten für eine Steigerung des Gewinnes aus Kohle klein sind.

Wirtschaftlich sehr aussichtsreich erscheint dagegen die Gewinnung von Ölen, insbesondere durch Verschwelen der Braunkohle: Nach kritischer Besprechung der früheren Schwelversuche im Rolle-Ofen, im Drehrostgenerator und in Drehöfen verschiedenster Konstruktion wird des Näheren auf die neue Schwelretorte des Direktor Geissen von der Kohlenveredlungs-Gesellschaft eingegangen. Durch die außerordentlich geschickte Konstruktion dieses neuen Ofens sind jetzt offenbar alle Mängel der früheren Anlagen weitgehendst beseitigt und die Gewinnung der höchsten theoretisch erreichbaren Menge an hochwertigem, staub- und wasserfreiem Urteer verbunden mit höchster Durchsatzgeschwindigkeit erreicht. Die Zahlen, die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens betreffend, sind so günstig, daß bei genügender Absatzmöglichkeit für den Halbkoks die großtechnische Einführung des Verfahrens gesichert erscheint und daß man im Interesse der deutschen Volkswirtschaft nur wünschen kann, daß die Einführung möglichst bald und in großem Maßstab geschieht. W. Seidel.

Tagesereignisse.

89. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf vom 19. bis 26. September 1926. Teilnehmer der Versammlung kann jeder werden, der sich für Naturwissenschaften oder Medizin interessiert. Die Teilnehmerkarte kostet 25 Mk. einschließlich des freien Eintrittes in die Gesolei und der freien Benutzung der Straßenbahn. Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte zahlen nur 20 Mk. Für die Damen der Teilnehmer ist der Preis der Karte 15 Mk., ebenfalls einschließlich des freien Eintritts in die Gesolei und der freien Benutzung der Straßenbahn.

Bei allen Veranstaltungen werden zuerst die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte nebst ihren Angehörigen, dann erst die übrigen Teilnehmer berücksichtigt.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte — Jahresbeitrag 5 Mk. — sind an Herrn Professor Dr. Rassow, Leipzig, Felixstraße 3, zu richten. Der Mitgliedsbeitrag wird von den Kosten der Teilnehmerkarte abgezogen.

Vorläufiges Programm:

Sonntag, den 19. September 1926
8½ Uhr abends:

Zwanglose Zusammenkunft zur Begrüßung in allen Sälen der Tonhalle. Bei günstigem Wetter auch im Garten. Promenadenkonzert.

Montag, den 20. September 1926
9 Uhr vormittags:

1. Allgemeine Sitzung.
Vorträge.

1. Generaldirektor Dr. Bosch, Ludwigshafen: „Der heutige Stand der naturwissenschaftlichen Erkenntnis und ihre Bedeutung für Werk und Mensch".
2. Generaldirektor Dr. Vögeler, Dortmund: „Technik und Wirtschaft".

2½ Uhr nachmittags:

Sitzung der Medizinischen Hauptgruppe.

1. Vitaminforschung. Prof. Dr. Stepp, Jena.
2. Physiologie und Pathologie der Kapillaren.
   a) Professor Dr. Ebbecke, Bonn.
   b) Professor Dr. O. Müller, Tübingen.
3. Kropfverhütung.
   a) Professor Dr. Wagner-Jauregg, Wien.
   b) Professor Dr. Hotz, Basel.

Abteilungssitzungen der Naturwissenschaftlichen Abteilungen.

Dienstag, den 21. September 1926
9 Uhr vormittags:

2. Allgemeine Sitzung.

1. Dr. A. Petersen, Frankfurt a. M.: „Die moderne Forschung auf dem Gebiete der Nichteisenmetalle, insbesondere der Leichtmetalle".
2. Professor Dr. Nocht, Hamburg: „Stand der Chemotherapie".
3. Professor Dr. K. Escherich, München: „Die Bekämpfung der tierischen Schädlinge".

2½ Uhr nachmittags:

Sitzung der Naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

1. Professor Dr. Pfeiffer, Bonn: „Bedeutung der Koordinationslehre für die organische und physiologische Chemie".
2. Vortragsreihe von 4 Vorträgen: „Über die quantitative Spektralanalyse".

Abteilungssitzungen der Medizinischen Abteilungen.

Mittwoch, den 22. September 1926
8½ Uhr vormittags:

Geschäftssitzung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte.

9½ Uhr vormittags:

3. Allgemeine Sitzung.

1. Professor Dr. Sauerbruch, München: „Heilkunst und Naturwissenschaft".
2. Prof. Dr. Straub, München: „Über Genußgifte".
3. Professor Dr. P. Ernst, Heidelberg: „Über das morphologische Bedürfnis".

3 bis 4 Uhr nachmittags:

Sondersitzung der Medizinischen Hauptgruppe.
Thema: „Neue synthetische Arzneistoffe gegen Malaria".
a) Dr. Hörlein, Elberfeld.
b) Dr. Roehl, Elberfeld.
c) Prof. Sioli, Düsseldorf.
d) Prof. Mühlens, Hamburg.



Sitzungen der Naturwissenschaftlichen Abteilungen, soweit diese nicht an der Sondersitzung „Die Malaria“ sich beteiligen wollen.

Donnerstag, den 23. September 1926
Freitag, den 24. September 1926
Sonnabend, den 25. September 1926
Abteilungssitzungen.

Es wird gebeten, baldmöglichst unverbindlich mitzuteilen, ob die Absicht besteht, an der 89. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf teilzunehmen und ob die Zusendung des ausführlichen Programms gewünscht wird, das im Laufe des Juli zur Versendung gelangt.

Auch die Anmeldung von Vorträgen unter Angabe der Abteilung, in der diese gehalten werden sollen, ist bereits jetzt erwünscht.

Alle anderen Anfragen beantwortet die Geschäftsstelle der 89. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Düsseldorf, Oststraße 15, Schließfach 66.

In **Jena** finden in diesem Jahre vom 4.—17. August **Ferienkurse** in der Universität statt. In der naturwissenschaftlichen Abteilung finden folgende Kurse statt. Die Biologie im bot. Schulunterricht (Prof. Dr. Detmer), Anleitung zu botanisch-mikroskopischen Untersuchungen (Prof. Dr. Herzog), Botanisches Praktikum für Geübtere (Prof. Dr. Herzog), Zoologie, Entwicklungs- und Vererbungslehre (Prof. Dr. Franz), Zoologische Mikroskopier- und Präparierübungen (Prof. Dr. Franz), Populäre Astronomie (Prof. Dr. Knopf), Zeit- und Ortsbestimmungen (Prof. Dr. Knopf), Geologie als Grundlage der Heimatkunde (Prof. Dr. Walther-Halle S.), Elektrizitätslehre (Prof. Dr. Esau), Bau und Tätigkeit des Gehirns (Prof. Dr. Noll), Physiologie der Verdauung und des Stoffwechsels des Menschen (Prof. Dr. Schulz), Lebendige Mathematik in Schule und Leben (Prof. Dr. Auerbach), Naturphilosophie und idealistische Weltanschauung (Prof. Dr. Detmer). Bestimmung und Vererbung des Geschlechts bei Pflanzen, Tieren und Menschen (Prof. Dr. Renner), Neuere Ansichten über den Aufbau des Innern der Erde (Prof. Dr. Linck). Besuch des Planetariums der Zeiß-Werke. Ausführliche Programme versendet das Sekretariat Frl. Cl. Blomeyer, Carl-Zeiß-Platz 3.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

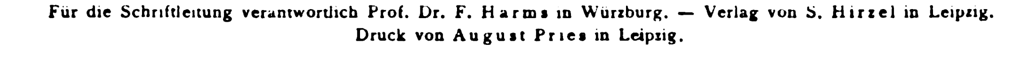
Habilitiert: An der Technischen Hochschule Wien Oberbaurat des Bundesamtes für Eich- und Vermessungswesen Dr. Alfred Basch für „praktische Analysis mit besonderer Berücksichtigung der Ausgleichsprobleme“.

Ernannt: Der ord. Professor an der Universität Breslau Dr. E. Waetzmann zum ord. Professor für Physik an der Technischen Hochschule Breslau, der ord. Professor der Physik an der Universität Marburg Dr. Clemens Schaefer in gleicher Eigenschaft an der Universität Breslau, der a. o. Professor Dr. Ernst Zermelo zum ord. Honorarprofessor der Mathematik an der Universität Freiburg i. Br., der a. o. Professor der Universität München Dr. Karl Herzfeld zum ord. Professor an der John-Hopkins-Universität in Baltimore, der Assistent am Physikalischen Institut Leipzig Dr. August Karolus zum planmäßigen a. o. Professor der angewandten Elektrizitätslehre in der philosophischen Fakultät, der nichtplanmäßige a. o. Professor an der philosophischen Fakultät Leipzig Dr. Ludwig Schiller zum planmäßigen a. o. Professor der angewandten Mechanik und der Dynamik, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Jena Dr. Emil Koebe in gleicher Eigenschaft an der Universität Leipzig, der Privatdozent für analytische Chemie an der Universität Heidelberg Dr. W. Hieber für die Dauer seiner Zugehörigkeit zum Lehrkörper zum a. o. Professor, der erste Assistent am Metallurgy Departement of the National Physical Laboratory an der Universität Birmingham Dr. D. Hansen zum Professor der Metallurgie ebenda, Dr. S. G. P. Plant zum Dozenten für organische Chemie an der Universität Oxford.

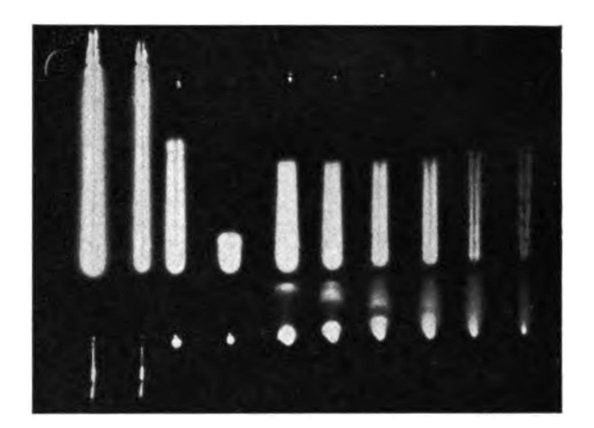
Berufen: Der Privatdozent für Chemie an der Universität Berlin und Leiter der physikalisch-chemischen Abteilung am Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie Dr. Hermann Mark und der a. o. Professor für Optik an der Berliner Technischen Hochschule Dr. Franz Weidert als wissenschaftliche Mitglieder an das Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem.

Ehrung: Die Preußische Akademie der Wissenschaften hat die silberne Leibnizmedaille an Dr. Hugo Seemann in Freiburg i. Br. verliehen. Professoren Dr. Otto Ruff, Breslau, Dr. Tammann, Göttingen, Dr. Hantzsch, Leipzig und Dr. v. Auwers, Marburg wurden zum Dr.-Ing. e. h. ernannt. Der Ignaz-Lieben-Preis für Chemie wurde dem ord. Professor für Chemie an der Universität Wien Dr. Adolf Franke, der Haitinger-Preis für Physik dem Sekretär des Gauvereins Wien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Dr. Georg Stetter verliehen. Dem Professor der Chemie an der Universität von Pennsylvania Dr. Edgar F. Smith wurde von der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft die Priestley-Medaille verliehen. Der ord. Professor der Physik Dr. Niels Bohr, Kopenhagen, erhielt die Medaille des Franklin-Institutes in Philadelphia. Der Direktor des Chemischen Instituts der Karls-Universität in Prag Prof. Dr. Bohuslav Brauner wurde zum Ehrenmitglied der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft gewählt.

Gesuche.


Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.





G. Valle, Die diskontinuierlichen Entladungen.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 48, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 15. Ausgegeben am 1. August 1926. 27. Jahrgang.
No. 715. Printed in Germany.

INHALT:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG


Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 15. | 1. August 1926. | 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 17 am 10. August 1926.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Besprechungen:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur anomalen Zerstreuung von α-Strahlen.

Von E. Guth.

Die Auffindung einer „unternormalen" Zerstreuung der α-Strahlen durch Bieler[1]) sowie Rutherford und Chadwick[2]), welche kürzlich auch den Gegenstand theoretischer Betrachtungen gebildet hat[3]), ist bisher auf die einander benachbarten Elemente *Mg* und *Al* beschränkt. Hierbei zeigte sich folgendes: Hält man die Geschwindigkeit der α-Strahlen fest, so nimmt die Zerstreuung nach Bieler vom anfänglichen „Coulombschen" Normalwert mit zunehmendem Streuwinkel immer mehr ab; bei einer α-Reichweite von über 6 cm erweist sie sich bereits unter 45° merklich „unternormal", um bis zu der bei 100° gelegenen Grenze des untersuchten Winkelgebietes keine Unterbrechung ihres Abfalles erkennen zu lassen. Steigert man die α-Strahlgeschwindigkeit bei festgehaltenem Streuwinkel, so nimmt die Streuung unter den von Rutherford und Chadwick allein geprüften „großen" Winkeln ebenfalls vom anfänglichen Normalwert ab; sie erreicht aber schließlich einen ausgesprochenen Kleinstwert, jenseits dessen — durch je einen gleichfalls „unternormalen" Messungspunkt unter 135° belegt — sie wieder zunimmt. Über den weiteren Verlauf dieses Wiederanstieges, der bei unveränderter α-Geschwindigkeit offenbar auch unter entsprechend „großen" Streuwinkeln feststellbar sein sollte, ist bei *Mg* und *Al* nichts weiteres bekannt. Aussagen darüber sind erst möglich, wenn man die naheliegende Annahme macht, daß die Abhängigkeit der Zerstreuung von der α-Strahlgeschwindigkeit und dem Streuwinkel bei „großen" Winkeln für alle Elemente qualitativ denselben „anomalen" Verlauf besitzt. Mit der vorliegenden kleinen Notiz ist beabsichtigt auf die Berechtigung dieser Annahme hinzuweisen und auf Schlüsse, welche aus ihr bezüglich des Zusammenhanges zwischen anomaler Zerstreuung und „Atomzertrümmerung" gezogen werden können.

1. Da die Anomalität der α-Strahlzerstreuung zweifellos durch die beträchtliche Annäherung der unter großen Winkeln reflektierten schnellen α-Teilchen an die Kerne zustandekommt, muß man erwarten, daß die untere Grenze jenes Geschwindigkeitsbereiches der α-Strahlen, für welche die Anomalität eintritt, mit steigender Kernladung gegen größere, mit abnehmender Kernladung gegen kleinere Geschwindigkeitswerte bzw. Winkelbeträge verschoben wird. In Übereinstimmung damit erweist sich die Streuung an „schweren" Elementen (*Cu, Ag, Pt Au, U*) auch bei den größten bisher untersuchten Ablenkungswinkeln und α-Geschwindigkeiten innerhalb der bisherigen Meßgenauigkeit als „normal". Bei leichteren Elementen als *Mg* und *Al* hingegen sollte man sich bei nicht allzu

1) E. S. Bieler, Proc. Roy. Soc. A **105**, 434, 1924.
2) E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **50**, 889, 1925. Siehe auch Vorversuche von L. B. Loeb, Phys. Rev. **15**, 240, 1920.
3) P. Debye und W. Hardmeier, Physik. Zeitschr. **27**, 196, 1926; A. Smekal, Physik. Zeitschr. **27**, 383, 1926.

langsamen α-Strahlen unter großen Ablenkungswinkeln bereits mitten im Gebiete der anomalen Zerstreuung befinden. Daß auch diese Erwartung zutrifft, kann an den Wilson-Aufnahmen nachgeprüft werden, welche Blackett von Kernstößen in Stickstoff gemacht hat[1]), wobei gegen 270000 α-Bahnspuren zur Verfügung standen. Während bei Normalstreuung im Winkelbereiche $> 90^0$ unter den Blackettschen Versuchsbedingungen im Mittel 1,5 Kernstöße auftreten sollten, fand Blackett ihrer 8; da es unmöglich ist, diesen Unterschied auf zufällige Schwankungen zurückzuführen[2]), ist die Streuung in dem angegebenen Winkelbereiche also tatsächlich anomal, und zwar „übernormal". Nach diesem Ergebnis steht zu erwarten, daß sich der von Rutherford und Chadwick erhaltene Wiederanstieg im Bereiche der „unternormalen" Zerstreuung auch bei beliebigen Elementen für sehr hohe α-Geschwindigkeiten und große Streuwinkel bis zu beträchtlich „übernormalen" Streuwirkungen fortsetzt[3]).

2. Aus der Unabhängigkeit der zur Zerstreuung gelangenden Gesamtzahl der α-Teilchen von den Zerstreuungseigenschaften der Atomkerne ergibt sich ganz allgemein, daß jedem Winkelbereiche „übernormaler" Zerstreuung ein bestimmter „unternormaler" Winkelbereich entsprechen muß — eine Folgerung, welche mit Rücksicht auf die mögliche Bindung von α-Teilchen durch die Atomkerne nicht umkehrbar zu sein braucht. Auch sie kann man benutzen, um die Annahme eines qualitativ-universellen Verlaufes der anomalen Zerstreuung zu überprüfen, indem man das Bestehen eines zwischen dem „übernormalen" und dem „normalen" Winkelbereiche gelegenen „unternormalen" Zerstreuungsgebietes nachzuweisen sucht. Die Blackettschen Ergebnisse sind auch in dieser Richtung anwendbar. Für den Winkelbereich zwischen 45^0 und 90^0 fand Blackett 14 gestreute α-Teilchen, wogegen die Normalstreuung hier im Mittel 12 α-Ablenkungen ergeben würde. Aus dem geringen Unterschied der beiden Zahlen folgert Blackett, daß in diesem Winkelgebiete bereits merklich „normale" Streuung herrscht. Vereinigt man die Zahlen mit den bereits oben erwähnten Ergebnissen für das Gebiet zwischen 90^0 und 180^0, so zeigt sich aber, daß die zahlenmäßige Übereinstimmung bloß durch den Mangel an Daten für Winkel $< 45^0$ sowie für genügend weitgehende Unterteilungen des Bereiches zwischen 45^0 und 90^0 vorgetäuscht sein kann. Betrachtet man nämlich die Gesamtzahl aller unter einem Winkel $> 45^0$ gestreuten α-Teilchen, so hat man deren 22 gegenüber 13,5 bei „normaler" Zerstreuung. Der Überschuß kann also nur dem Bereiche um 45^0 und $< 45^0$ entnommen sein, womit die Existenz des fraglichen Gebietes „unternormaler" Zerstreuung bei N erwiesen ist. Dieses Ergebnis ist offenbar auch in erfreulicher Übereinstimmung mit dem bereits eingangs erwähnten Befund von Bieler, daß „unternormale" Zerstreuung bei Mg und Al bereits unter 45^0 feststellbar ist; mit Rücksicht auf die geringere Kernladung muß der Beginn „unternormaler" Zerstreuung bei N unter vergleichbaren Bedingungen nach 1. tatsächlich noch gegen kleinere Winkel verschoben sein.

3. Für den Mechanismus der „Atomzertrümmerung" ist es von besonderem Interesse zu erfahren, ob jene Stoßbedingungen, welche eine Protonenemission bewirken, dem Gebiete der normalen, der „unternormalen" oder der „übernormalen" Zerstreuung beizuzählen sind. Auch über diesen Punkt vermögen die Blackettschen Ergebnisse wenigstens teilweise Auskunft zu geben. Blackett fand 8 Bahnspuren von „Kernzertrümmerungen", welchen allem Anschein nach eine Vereinigung von N-Kern und α-Teilchen vorangegangen war. Nimmt man dies an, so scheiden die Stoßbedingungen des „normalen" α-Zerstreuungsbereiches für die von Blackett registrierten N-„Atomzertrümmerungen" überhaupt aus. Wegen des Vorhandenseins eines Gebietes beträchtlicher „übernormaler" α-Zerstreuung kommt nach dem vorigen auch nicht mehr in Betracht, daß das bei kleineren Winkeln gelegene Gebiet „unternormaler" Zerstreuung seine Existenz dem Ausfall kerngebundener α-Teilchen verdanken könnte, wie man vor der Feststellung „übernormaler" Zerstreuungsbereiche hätte vermuten dürfen. Für jene Elementarvorgänge, welche zu einer Bindung des α-Teilchens führen, hat man demnach zwei Möglichkeiten. Wenn die Stoßbedingungen dem „übernormalen" Zerstreuungsgebiete angehören, oder dieses gegen die gestrecktesten Streuwinkel hin begrenzen, so ist der Wirkungsquerschnitt der Kerne für solche

1) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. A **107**, 349, 1925.

2) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. A **102**, 294, 1922.

3) Die seinerzeit von Rutherford sowie Chadwick und Bieler beobachtete stark „übernormale" Zerstreuung in Wasserstoff ist unberücksichtigt gelassen worden, weil es sich hier bei dem gestoßenen Kern im Gegensatz zu allen übrigen Atomkernen um ein elementares Gebilde handelt. Immerhin möge hervorgehoben werden, daß in dem von Chadwick und Bieler gegebenen Beobachtungsmaterial auch hier die Andeutung eines Häufigkeitsminimums vorliegt, welches einem „unternormalen" Zerstreuungsbereiche entsprechen könnte; da es sich aber nur um einen einzigen ausfallenden Punkt handelt, kann diesem Umstande erst im Falle neuerlicher experimenteller Bestätigung irgendwelches Gewicht beigemessen werden.

Bindungsvorgänge eine Kreisfläche; eine Abnahme der „Übernormalität" der Zerstreuung in der Umgebung von 180°, allenfalls das Auftreten eines engen „unternormalen" Gebietes um 180° wäre dann nicht ausgeschlossen. Sollten die Stoßbedingungen hingegen ausschließlich dem „unternormalen" Zerstreuungsbereiche angehören, so müßte der Wirkungsquerschnitt des Kernes für Bindungsvorgänge ein ringförmiger sein.

4. Was die theoretische Deutung der vermuteten qualitativ-universellen Aufeinanderfolge: Normalstreuung — „unternormale" Streuung — „übernormale" Streuung (— Kernsynthese?) anbetrifft, so kommt für sie jedenfalls das Zusammenwirken mehrerer verschiedenartiger Ursachen in Betracht[1]). Beschränkt man sich auf elastische Kernstöße, so kann das Auftreten eines „unternormalen" Zerstreuungsbereiches, wie auch eigene Rechnungen zeigten, in Übereinstimmung mit Pettersson[2]) sowie Debye und Hardmeier[3]) zum Großteil auf eine Polarisierbarkeit der Kerne durch die herannahenden α-Teilchen zurückgeführt werden. Die Zunahme der Zerstreuung vom Kleinstwerte der „unternormalen" Zerstreuung bis in das Gebiet „übernormaler" Streuzahlen hinein kann empirisch durch ein die gegenseitige Abstoßung zwischen Kern und α-Teilchen vergrößerndes zusätzliches Kraftglied wiedergegeben werden, welches genähert z. B. der reziproken 10. Potenz des gegenseitigen Abstandes proportional genommen werden kann. Die vermehrte Abstoßung durch den Kern, welcher das α-Teilchen demgemäß im Gebiete der „übernormalen" Zerstreuung ausgesetzt ist, kann wohl nur auf eine so weitgehende gegenseitige Annäherung zurückgeführt werden, daß dabei bereits die dynamische Struktur der Kerne fühlbar wird. Dieser Umstand spricht sehr zugunsten der oben erwogenen Folgerung, daß eine (quantenhafte) Bindung des stoßenden α-Teilchens durch den Kern im wesentlichen nur unter den Stoßbedingungen der „übernormalen" Zerstreuung zustandekäme. Zugunsten der anderen Möglichkeit eines ringförmigen Wirkungsquerschnittes könnte demgegenüber vielleicht angeführt werden, daß sich ein ähnlicher Ansatz für die Bindung freier Elektronen durch H-Kanalstrahlen bewährt zu haben scheint[4]). Mit Rücksicht auf das Vorhandensein des beträchtlichen „übernormalen" Zerstreuungsbereiches wäre es aber auch im letzteren Falle kaum möglich, die Anzahl der allenfalls vorkommenden Kernsynthesen, entsprechend einem diesbezüglichen Vorschlage von Debye und Hardmeier, allein durch Betrachtungen über den Einfluß der Kerndeformierbarkeiten abzuschätzen. Schließlich möge nochmals betont werden, daß unter den Blackettschen Versuchsbedingungen nur „Kernzertrümmerungen" beobachtet worden sind, welchen eine Kernsynthese vorangegangen zu sein scheint, so daß über alle jene „Zertrümmerungs"-Vorgänge, die auf Grund eines andersartigen Mechanismus erfolgen mögen, aus den vorliegenden Betrachtungen nichts ausgesagt werden kann.

Auch an dieser Stelle möchte ich es nicht unterlassen, den Herren H. Pettersson und A. Smekal für das freundliche Interesse, welches sie der vorstehenden kleinen Notiz entgegengebracht haben, den aufrichtigsten Dank zu sagen.

Wien, Universität, II. Phys. Inst., Juni 1926.

(Eingegangen 16. Juni 1926.)

1) A. Smekal, l. c.

2) H. Pettersson, Wien. Ber. (IIa) 133, 509, 1924 (Mitt. Ra.-Inst. Nr. 172); Proc. London Phys. Soc. 36, 134, 1924; Ark. f. Mat., Astron. o. Fysik 19 B, Nr. 2, 1925. Vgl. auch H. Pettersson u. G. Kirsch, Atomzertrümmerung. Akad. Vorl.-Ges. Leipzig 1926.

3) P. Debye und W. Hardmeier, l. c.

4) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. 71, 377, 1923; Zeitschr. f. Phys. 15, 164, 1923; G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 15, 172, 1923.

Über die Dielektrizitätskonstante von Dipolgasen nach der Quantenmechanik.

Von L. Mensing und W. Pauli jr.

1. Es ist ein bekanntes, zuerst von Debye hergeleitetes Ergebnis der statistischen Wärmetheorie, daß solche Stoffe, deren Moleküle von Haus aus, d. h. auch bei Abwesenheit von äußeren elektrischen Feldern, elektrische Dipole tragen, eine Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante zeigen müssen. Ist ε die Dielektrizitätskonstante, μ das elektrische Dipolmoment des Moleküls, N die Zahl der Moleküle pro Volumeinheit, so gilt nach Debye unter Zugrundelegung der klassischen Statistik allgemein

$$\frac{3}{4\pi}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\left(a+\frac{1}{3}\frac{\mu^2}{kT}\right)N. \qquad (1)$$

Hierin kommt der erste Term durch die Verschieblichkeit der Elektronen im Atom zustande, der zweite durch die im Wärmegleichgewicht sich einstellende Bevorzugung derjenigen Orientierungen der Dipole, bei denen deren Achse eine positive Komponente in der Feldrichtung besitzt.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde gezeigt,

1) W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. 6, 319, 1921.

daß die Herleitung des temperaturabhängigen Teiles der „Refraktionsgröße" $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ einer Modifikation bedarf, wenn man an Stelle der klassischen Statistik die Quantenstatistik zugrunde legt, gemäß der im allgemeinen nur bestimmte, quantenmäßig festgelegte Orientierungen des resultierenden Impulsmoments des Moleküls zum äußeren elektrischen Feld zulässig sind. Dabei ist zu beachten, daß nach der Quantentheorie das Resultat für die Dielektrizitätskonstante im allgemeinen von der speziellen Art des Molekülmodelles abhängt. Sowohl in der bereits genannten früheren Arbeit als auch im folgenden wollen wir uns auf den Fall zweiatomiger Dipolgase beschränken, deren Molekül überdies keinen resultierenden Elektronen-Drehimpuls besitzen möge. Es ist dann das elektrische Dipolmoment des Moleküls parallel der Verbindungslinie der beiden Kerne, der sog. Figurenachse. Dieser Fall ist z. B. bei den Halogenwasserstoffen realisiert, für die nunmehr auch Messungen der Dielektrizitätskonstante und ihrer Temperaturabhängigkeit vorliegen[1]).

In diesem Fall ist es mit großer Annäherung erlaubt, das einfache Modell des Rotators für das Molekül zugrunde zu legen. Bei Abwesenheit des äußeren Feldes ist dann der Drehimpuls des Moleküls, gemessen in der Einheit $\frac{h}{2\pi}$, gequantelt und durch eine Quantenzahl bestimmt, die wir mit j bezeichnen wollen. Im äußeren elektrischen Feld tritt eine die Impulskomponente parallel dem Feld bestimmende Richtungsquantenzahl m hinzu, die bei gegebenem j von $-j$ bis $+j$ laufen möge:

$$-j < m < j. \qquad (2)$$

Die neue Quantenmechanik führt nun, wie von Mensing[2]) mittels der Matrizenmethode, von Schrödinger[3]) mittels der Methode der Eigenfunktionen gezeigt wurde, im Falle des Rotators zum Resultat, daß erstens die Quantenzahl m ganzzahlige Werte annimmt und daß zweitens bei Einführung der durch (2) definierten und somit ebenfalls ganzzahligen Quantenzahl j, die Rotationsenergie des Rotators gegeben ist durch:

$$E_0 = \frac{h^2}{8\pi^2 A} j(j+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\left[(j+\tfrac{1}{2})^2 - \tfrac{1}{4}\right]. \qquad (3)$$

Hierin bedeutet A das Trägheitsmoment des Moleküls, um eine durch den Schwerpunkt gelegte und zur Verbindungslinie der Kerne senkrecht stehende Achse und die Zahl j durchläuft die Werte 0, 1, 2, ... Diese Rotationsenergie ist somit, von einer additiven Konstante abgesehen, den Quadraten der „halben" Zahlen

$$\left(\frac{1}{2}\right)^2, \left(\frac{3}{2}\right)^2, \left(\frac{5}{2}\right)^2 \ldots$$

proportional, in Übereinstimmung mit der Erfahrung bei den ultraroten Bandenspektren. Bei Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes ist der über die Rotation des Moleküls gemittelte Wert der Komponenten des elektrischen Momentes gleich Null:

$$(\overline{\mu_z})_0 = 0. \qquad (4)$$

Nach der Quantenmechanik gilt dies auch für den untersten Zustand $j = 0$ im Einklang mit der Erfahrung des Fehlens eines in der Feldstärke F des äußeren Feldes linearen Starkeffektes bei den ultraroten Banden[1]).

Im äußeren elektrischen Feld wird dagegen, auch abgesehen vom Effekt, der von der Verschieblichkeit der Elektronen im Molekül herrührt, infolge der Beeinflussung der Rotationsbewegung durch das Feld der Mittelwert der Komponente des elektrischen Momentes in der Richtung des äußeren Feldes (die wir als Richtung der z-Achse wählen) von Null verschieden und der Feldstärke proportional:

$$\overline{\mu_z} = \alpha(j, m) \cdot F. \qquad (5)$$

Durch den von j und m abhängigen Faktor α ist zugleich die zu F^2 proportionale Energieänderung des Atoms im Feld (quadratischer Starkeffekt) bestimmt, gemäß

$$\Delta E = -\tfrac{1}{2}\alpha(j, m) \cdot F^2, \qquad (6)$$

wie man z. B. durch eine einfache Adiabasiebetrachtung begründen kann. Ist die Funktion $\alpha(j, m)$ bekannt, so folgt für den statistischen Mittelwert $\overline{\overline{\mu_z}}$ der wirksamen Komponente des elektrischen Momentes des Moleküls im Wärmegleichgewicht bei Beschränkung auf die zur Feldstärke proportionalen Glieder:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\overline{\mu_z}} &= \frac{\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{m=-j}^{+j} \overline{\mu_z}\, e^{-\frac{E_0}{kT}}}{\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{m=-j}^{+j} e^{-\frac{E_0}{kT}}} = \\ &= F\,\frac{\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{m=-j}^{+j} \alpha(j, m)\, e^{-\sigma j(j+1)}}{\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\, e^{-\sigma j(j+1)}} \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

1) Zahn, Phys. Rev. 24, 400, 1924; vgl. auch die Messungen der Elektrostriktion von Frivold u. Hassel, Physik. Zeitschr. 24, 82, 1923.

2) L. Mensing, Zeitschr. f. Phys. 36, 814, 1926.

3) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79, 489, 1926, insbesondere § 3, Nr. 3.

1) Vgl. L. Mensing, l. c., S. 823.

Hierin ist für E_0 der Wert (2) eingesetzt und die Abkürzung eingeführt:

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 A k T}. \tag{8}$$

Die Refraktionsgröße $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ ist dann als Quotient von Polarisation pro Volumeneinheit und Feldstärke bestimmt durch:

$$\frac{3}{4\pi}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = N \frac{\overline{\overline{\mu_z}}}{F}. \tag{9}$$

Somit kommt alles darauf an, die Größe $\alpha(j, m)$ zu bestimmen. Da sind nun an dem Verfahren der genannten früheren Arbeit gemäß dem heutigen Stand unserer Kenntnisse Abänderungen erforderlich. Erstens wurde damals mit einer den Quadraten der ganzen Zahlen, statt wie in (3) der halben Zahlen proportionalen Rotationsenergie gerechnet. Diesem Umstand hat kürzlich bereits L. Pauling[1]) Rechnung getragen. Zweitens aber ist es nicht mehr erlaubt, den Wert von $\alpha(j, m)$ einer auf die klassische Mechanik basierten Betrachtung zu entnehmen. Während diese nämlich den Ausdruck ergeben hatte[2]):

$$\alpha(j, m) = \frac{2\pi^2 A \mu^2}{h^2} \cdot \frac{1}{j^2}\left(\frac{3m^2}{j^2} - 1\right) \quad (\text{für } j \neq 0) \tag{10}$$

führt, wie im folgenden gezeigt werden soll, die Quantenmechanik zu einem hiervon verschiedenen Ergebnis.

2. Um nun die Größe $\alpha(j, m)$ gemäß der Quantenmechanik zu berechnen, können wir uns auf die folgende allgemeine Beziehung berufen, die das durch das äußere Feld induzierte Moment μ_z verknüpft mit den harmonischen Komponenten von $(\mu_z)_0$ der ungestörten Bewegung. Letztere sind für einen bestimmten Übergangsprozeß mit der Übergangswahrscheinlichkeit A durch die Relation verknüpft:

$$A h\nu = \frac{(2\pi\nu)^4}{3c^3} \cdot 2 \cdot |(\mu_z)_0|^2. \tag{11}$$

Für den zeitlich konstanten Teil von $\mu_z = \overline{\mu_z}$ in einem bestimmten Quantenzustand gilt gemäß der genannten allgemeinen Beziehung insbesondere:

$$\overline{\mu_z} = \frac{2F}{h}\left\{\sum_a \frac{|(\mu_z)_0|_a^2}{\nu_a} - \sum_e \frac{|(\mu_z)_0|_e^2}{\nu_e}\right\}, \tag{11}$$

worin die Summe zu erstrecken ist über alle Übergangsprozesse, die vom betrachteten Zustand aus durch Absorption (mit a bezeichnet) oder Emission (mit e bezeichnet) zu erreichen sind. Da nur die Komponente des Momentes in der Feldrichtung eingeht, spielen hier nur die zu π-Komponenten des Starkeffektes gehörigen Übergänge eine Rolle. Die Beziehung (11) ist auf jeden im äußeren Feld richtungsgequantelten Zustand für sich anzuwenden. Sie kann als Grenzfall der bekannten Ladenburg-Kramersschen Dispersionsformel für den Fall statischer äußerer Felder aufgefaßt werden[1]).

Wenden wir nun die Beziehung (11) speziell auf unser Molekülmodell an, so können wir mit Vernachlässigung des Beitrages derjenigen Übergänge, bei denen auch die Oszillationsquantenzahl sich ändert, gemäß (5) schreiben:

$$\alpha(j, m) = \frac{2}{h}\left[\frac{|\mu_z|^2{}_{j+1,m}^{j,m}}{\nu_{j+1}^{j}} - \frac{|\mu_z|^2{}_{j-1,m}^{j,m}}{\nu_{j-1}^{j}}\right]. \tag{12}$$

Für $j = 0$ ist der zweite Term fortzulassen. Die hierin auftretenden Amplituden $(\mu_z)_{j\pm1,m}^{j,m}$ der ungestörten Bewegung sind von L. Mensing berechnet worden[2]). Ihre Abhängigkeit von m (sowie diejenige der entsprechenden Ausdrücke von μ_x und μ_y) entspricht den bekannten Hönl-Kronigschen Ausdrücken für die Intensität der Zeemankomponenten, während der von j abhängige Faktor sich aus der Bedingung bestimmt:

$$\sum_{j'=j\pm1}\left[\sum_{m'=m\pm1}(\mu_x{}_{j',m'}^{j,m})^2 + \sum_{m'=m\pm1}(\mu_y{}_{j',m'}^{j,m})^2 + (\mu_z{}_{j',m'}^{j,m})^2\right] = \mu^2,$$

in der μ die oben eingeführte Molekülkonstante des elektrischen Dipolmomentes bedeutet. Es ergibt sich auf diese Weise:

$$|\mu_z{}_{j-1,m}^{j,m}|^2 = \frac{j^2 - m^2}{(2j-1)(2j+1)}\mu^2 \tag{13}$$

und daraus $|\mu_z{}_{j+1,m}^{j,m}|^2$ durch Ersetzen von j durch $j+1$. Entnimmt man noch die Frequenzen $\nu_{j\pm1}^{j}$ aus der Frequenzbedingung und den Energiewerten (3) zu:

$$\nu_{j-1}^{j} = \frac{h}{4\pi^2 A} j, \quad \nu_{j+1}^{j} = \frac{h}{4\pi^2 A}(j+1),$$

1) Phys. Rev. 27, 568, 1926.

2) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. l. c., Gl. (17).

1) Vgl. hierzu H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 31, 681, 1925. Ferner die Störungstheorie der Quantenmechanik bei M. Born, W. Heisenberg u. P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. 35, 557, 1926, I. Kap., Gl. (32). Für die Rechtfertigung des Energiewertes (6) auch Kap. 3, Gl. (31) dieser Arbeit.

2) L. Mensing, l. c. Gl. (36).



so folgt durch Einsetzen in (12):

$$\alpha(j,m) = -\frac{8\pi^2 A\mu^2}{h^2}\frac{1}{(2j-1)(2j+3)}\left[\frac{3m^2}{j(j+1)}-1\right] \text{ für } j \neq 0 \tag{14}$$

und für den untersten Zustand $j = 0$, wo auch $m = 0$ und das zweite Glied in (12) fortzulassen ist:

$$\alpha(0,0) = -\frac{8\pi^2 A\mu^2}{h^2}\cdot\frac{1}{3} \quad (\text{für } j = 0). \tag{14'}$$

Wie man sieht, weichen diese Ausdrücke vom Ergebnis (10) der klassischen Mechanik im einzelnen ab und stimmen mit diesem nur im Grenzfall großer Werte von j asymptotisch überein. Die Formeln (14) und (14'), die gemäß (16) den Starkeffekt zweiter Ordnung bestimmen, sind mittels Versuchen über die Ablenkung von Molekularstrahlen in inhomogenen elektrischen Feldern empirisch prüfbar.

3. Nunmehr kann der temperaturabhängige Anteil der Dielektrizitätskonstante von Gasen mit Dipolmolekülen von der hier betrachteten Art leicht ermittelt werden, indem man (14) und (14') in (7) einsetzt. Zunächst ergibt sich, daß für $j \neq 0$ die Summe über m im Zähler von (7) verschwindet. Denn es ist für diese aus $(2j+1)$ Posten bestehende Summe:

$$\frac{3}{2j+1}\sum_{m=-j}^{+j} m^2 = j(j+1).$$

Nur die Moleküle im untersten Zustand $j = 0$ geben somit (in der hier betrachteten Näherung) einen Beitrag zum temperaturabhängigen Anteil der Dielektrizitätskonstante. Im ganzen ergibt sich dann weiter gemäß (14') und (7):

$$\frac{3}{4\pi}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = N\left(a + C\frac{\mu^2}{kT}\right) \tag{15}$$

mit

$$C = \frac{8\pi^2 AkT}{h^2}\cdot\frac{1}{3}\frac{1}{\sum\limits_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-\sigma j(j+1)}},$$

was gemäß der Definition (8) von σ einfach geschrieben werden kann:

$$C = \frac{1}{3}\cdot\frac{1}{\sigma\sum\limits_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-\sigma j(j+1)}}. \tag{16}$$

Im Grenzfall hoher Temperaturen (σ klein) gilt überdies:

$$\sigma\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-\sigma j(j+1)} \sim \int_0^{\infty}\sigma(2j+1)e^{-\sigma j(j+1)}dj = \int_0^{\infty}e^{-x}dx = 1,$$

also

$$C = \tfrac{1}{3} \text{ für großes } T. \tag{17}$$

Im Grenzfall hoher Temperaturen erhält man daher nach der neuen Quantenmechanik wieder genau den in (1) angegebenen Zahlenfaktor $\frac{1}{3}$ der klassischen Theorie. Durch numerische Ausrechnung von C mittels geeigneter Näherungsformeln haben wir uns überdies davon überzeugt, daß in dem bei den Messungen von Zahn an der Dielektrizitätskonstante der Halogenwasserstoffe praktisch in Betracht kommenden Temperaturgebiet die Abweichungen von C vom Wert $\frac{1}{3}$ höchstens etwa 3 Proz. betragen, so daß hier (die auch von Zahn der Diskussion seiner Messungen zugrunde gelegte) klassische Formel (1) praktisch vollkommen ausreicht.

Dieses Resultat steht in vollkommenem Gegensatz zu den Ergebnissen, die auf Grund der früheren Quantentheorie der Periodizitätssysteme erhalten wurden und gemäß denen der Koeffizient C in (15) auch im Grenzfall hoher Temperaturen einen von $\frac{1}{3}$ beträchtlich verschiedenen Zahlwert erhalten sollte[1]). Es zeigt sich somit, daß hier ebenso wie in manchen anderen Fällen die neue Quantenmechanik sich hinsichtlich statistischer Mittelwerte der klassischen Mechanik enger anschließt als die bisherige Quantentheorie.

1) W. Pauli (Zeitschr. f. Phys. 1921, l. c.) findet bei großem T für C den Wert 1,5367; L. Pauling (Phys. Rev. 1926, l. c.) den Wert 4,570. Nach den Ergebnissen dieser Arbeiten sollte überdies C einen wesentlich stärkeren Gang mit der Temperatur aufweisen als gemäß Formel (16) des Textes.

(Eingegangen 25. Juni 1926.)



Über den Einfluß von Chlor auf die Beweglichkeit der Ionen in reinem Sauerstoff.

Von Herbert Mayer.

Die zahlreichen in letzter Zeit ausgeführten Beweglichkeitsmessungen positiver und negativer Ionen in reinen Gasen und Gasgemischen unter den verschiedensten Bedingungen von Druck haben noch keine Entscheidung zwischen den beiden Theoriengruppen gebracht, welche es versuchen, die relativ kleinen Beweglichkeiten der Ionen zu erklären. Von diesen beiden Gruppen nimmt bekanntlich die erste, die gewöhnlich als Theorie des komplexen Ions oder kurz als Cluster-Theorie bezeichnet wird, an, daß die kleine Beweglichkeit der Ionen, d. h. die dieselbe notwendigerweise verursachende kleine mittlere freie Weglänge dadurch verursacht wird, daß die Ionen einen viel größeren Durchmesser haben als die Moleküle der Gase, in welchen sie sich bewegen; daraus ergibt sich eine Erhöhung der Stoßzahl, also eine Verkleinerung der mittleren freien Weglänge. Die Annahme eines größeren Durchmessers schließt aber die Forderung in sich, daß die Ionen aus Molekülkomplexen bestehen, die sich durch Anlagern neutraler Moleküle um die bei der Ionisierung entstehenden elektrischen Zentren von Atom- oder Molekülgröße bilden. Die zweite Gruppe von Theorien wieder, die wir als Theorien des Atom- oder Molekülions bezeichnen können, erklärt die Verkleinerung der mittleren freien Weglänge der Ionen nicht durch die Annahme einer Vergrößerung des Durchmessers derselben, sondern durch starke elektrische Anziehungskräfte zwischen den Ionen, die nach dieser Theorie nur Atom- oder Molekülgröße haben, und den durch sie elektrisch polarisierten Molekülen.

Die experimentellen Resultate lassen sich in Komplexe ordnen, die teils zugunsten der einen, teils zugunsten der anderen Theorie sprechen, doch muß hervorgehoben werden, daß der größere Teil der Resultate sich ziemlich zwanglos durch eine Theorie des komplexen Ions erklären läßt, während eine Einordnung in die andere Gruppe der Theorien in den meisten Fällen nur mit Hilfe sehr künstlicher Hilfsvorstellungen möglich ist, wie zum Beispiel die von Wellisch[1]) entwickelte Hilfsvorstellung von der Wanderung der Ladungen von Molekül zu Molekül, die übrigens experimentell widerlegt erscheint.

Weder die Theorie des komplexen Ions und noch weniger die des einfachen Ions ist in der Lage, die Differenz der Beweglichkeit der positiven und der negativen Ionen zu erklären. Es ist bekannt, daß in fast allen Gasen und Gasgemischen die Beweglichkeit der negativen Ionen größer ist als die der positiven. Ausnahmen bilden vor allem Wasserdampf (Przibram[1])), dann eine Mischung von Schwefeldioxyd und Äthyläther (Wellisch[2])), eine Mischung von Kohlendioxyd und Wasserdampf (Rothgießer[3])) und die Chlorflamme (Franck und Pringsheim[4])).

Besonders die letztere Tatsache ist interessant, insofern sie im Zusammenhang mit einer Reihe anderer von Franck gefundener Resultate darauf hindeutet, daß zwischen dem elektronegativen Charakter der Gase und dem Verhältnis der Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen bestimmte Beziehungen bestehen.

Die gegenwärtige Arbeit wurde unternommen, um den Einfluß stark elektronegativer Gase auf die Beweglichkeit der positiven und der negativen Ionen zu studieren, um eine klarere Vorstellung von der Größe der zwischen Ionen und neutralen Molekülen wirkenden elektrischen Kräfte und deren Abhängigkeit vom Charakter des Gases zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden zuerst Beweglichkeitsmessungen in reinem und sorgfältig getrocknetem Sauerstoff gemacht und dann der Einfluß kleiner wachsender Beimengungen von Chlor auf diese Größe bestimmt; schließlich wurde eine ungefähre Berechnung des Verhältnisses der Beweglichkeiten beider Arten von Ionen in reinem Chlor durchgeführt.

Die gebrauchte Methode war die bekannte Franck-Pohl-Modifikation der Rutherfordschen Wechselstrommethode, wobei nicht ein sin-Wechselfeld, sondern ein statisches Wechselfeld von Quadratwellenform gebraucht wurde. Letzteres wurde durch eine Hochspannungsbatterie und einen rotierenden Kommutator erzeugt.

Der Apparat war in folgender Weise gebaut: Gegenüber einer 3 mm dicken Messingplatte A (Fig. 1) ist mit Hilfe von drei je 1 cm dicken Messingstäben eine zweite ebensolche Platte B befestigt. Die untere Platte A trägt auf drei auf Hochglanz polierten Ebonitstäben von je 2 cm Länge eine 1 mm dicke Messingplatte D. Auf dieser befindet sich auf drei ebenfalls auf Hochglanz polierten Ebonitstäben von je 3 cm Länge ein Messingplattenring E mit einer inneren Öffnung von 10 cm Durchmesser, in welcher das Netz R gespannt ist. An der Platte B ist ein E völlig gleicher Ring S befestigt, in

1) Wellisch, Proc. Roy. Soc. (A) **82**, 500, 1909.

1) Przibram, Wien. Ber. (IIa) **117**, 665, 1908.
2) Wellisch, Proc. Roy. Soc. (A) **82**, 500, 1909.
3) Rothgießer, Diss. Freiburg 1913.
4) Franck u. Pringsheim, Ber. d. phys. Ges. **13**, 328, 1911.



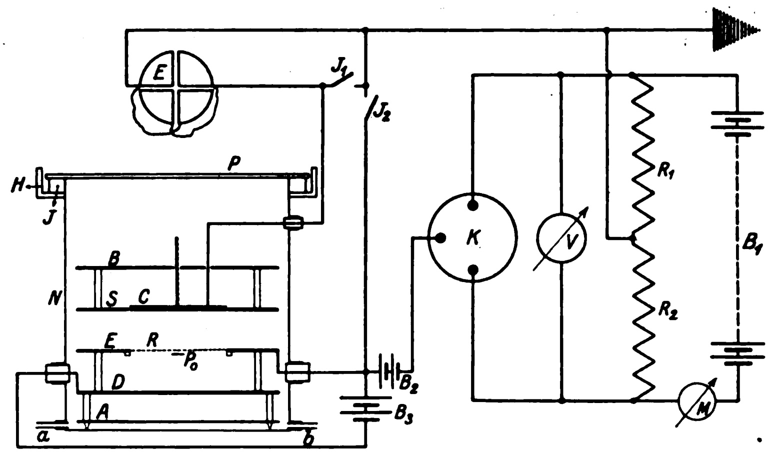


Fig. 1.

dessen innerer Öffnung sich die 1 cm dicke Sammelplatte C befindet. Dieselbe ist auf der unteren Seite poliert und mit Hilfe eines Ebonitstückes an einem Präzisionszahntrieb, ebenfalls aus Messing, befestigt. Derselbe gestattet es, die Platte bis zum Netz R hinunterzulassen. Von der Sammelplatte C führt durch eine Öffnung in B ein Messingdraht zum Elektrometer E. Der ganze Apparat befindet sich in einem Messinggefäß N von 20 cm Durchmesser und 25 cm Höhe. Auf den oberen Rand desselben ist ein Messingring I aufgesetzt, auf welchen eine Glasplatte P von 1 cm Dicke aufgeschliffen ist. Der Messingring ist von einem mit einem Kanal versehenen Holzring H umgeben, in welchen Quecksilber gegossen werden kann, um den Schliff zwischen der Platte P und dem Ring I völlig luftdicht zu schließen. Der Messingdraht, der die Verbindung mit der Sammelplatte C und dem Elektrometer E herstellt, geht durch ein Ebonitstück, welches in eine Öffnung des äußeren Gefäßes N eingepaßt ist und von außen mit weißem Siegellack luftdicht verschlossen ist. Etwas über dem Boden des äußeren Gefäßes befinden sich zwei Öffnungen a und b, an welche Messinghülsen angelötet sind. In dieselben wurden Glasrohre eingesetzt und von außen mit weißem Siegellack luftdicht überzogen. Dieselben dienten einerseits der Verbindung mit einem Manometer, andererseits mit dem Pumpensystem, welches zum Evakuieren diente, und den Gaszuleitungsröhren. Die Verbindungen zu dem Netz R und der Platte D, welche den sogenannten Hilfskondensator bilden, führen isoliert durch die Wand des äußeren Gefäßes. Unter dem Netze R befindet sich das Polonium, welches auf einem Kupferplättchen von 1 cm Größe niedergeschlagen ist. Unter der Glasplatte P befand sich während der Messungen ein geerdetes Messingnetz, um die Zuleitung zum Elektrometer vor etwaigen elektrostatischen Einflüssen zu schützen. Außer der Sammelplatte C, dem Ring E, dem Netz R und der Platte D sind alle aufgezählten Apparatteile geerdet.

Das Netz R bestand aus Kupferdraht von der Stärke 0,1 mm und hatte 1600 Maschen pro cm. Es wurde sehr sorgfältig gespannt, so daß die Abweichungen von der Ebene die Drahtdicke nicht überschritten. Der bei diesen Messungen außerordentlich wichtige Parallelismus von Netz und Sammelplatte war dadurch besonders gut hergestellt, daß der Präzisionszahntrieb es gestattete, die Platte C bis zum Netze R hinunterzulassen, sie dort durch Kontakt genau parallel zum Netz zu stellen und dann zu der gewünschten Höhe zu heben. Ihre Entfernung vom Netze wurde durch Messung des Abstandes von der Platte B in dem Falle des Kontaktes mit dem Netze und, nachdem sie zur gewünschten Höhe gehoben war, durch abermalige Messung ihres Abstandes von der Platte B mit Hilfe eines Tiefenmessers bestimmt. Die Messung erfolgte durch drei zu diesem Zwecke in die Platte B gemachte Öffnungen an drei verschiedenen Punkten der Peripherie der Sammelplatte C und ergab innerhalb der Fehlergrenze des Tiefenmessers vollkommene Parallelität. Der auf Konto dieser Messungen zu setzende Fehler im Resultat beträgt max. 1 Proz.

Der zur Herstellung des statischen Wechselfeldes nötige rotierende Kommutator ist dem von Rothgießer[1]) beschriebenen, von einigen Änderungen abgesehen, ähnlich. Aus zwei massiven Messingzylindern A und B (Fig. 2) sind je vier Segmente derart ausgeschnitten, daß die zurückbleibenden Segmente ineinandergreifen, wenn man die Zylinder ineinander schiebt. Dieselben

1) Rothgießer, loc. cit.

sind auf Ebonitzylindern derart montiert, daß sie sowohl gegeneinander als auch gegen die Achse, um die sie rotieren, vollkommen isoliert sind und andererseits zwischen den einzelnen Segmenten noch ein Luftschlitz von 1 mm Breite bleibt. An der Basis der Messingzylinder schleifen zwei Messingfedern, die den Kontakt mit

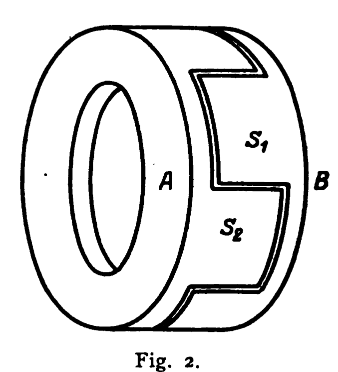


Fig. 2.

den Polen einer Hochspannungsbatterie herstellen; über die Segmente streichen zwei miteinander verbundene Metallfedern von der in Fig. 3 gezeigten Form, die die Spannung abnahmen und zum Netz trugen. Um ein Hineinfallen derselben in die zwischen den Segmenten gebliebenen Schlitze zu verhindern, weil dies ein Schwingen der Metallfedern und daher Unsicherheit im Kontakt erzeugen konnte, wurden in die Schlitze Ebonitstückchen von der in der

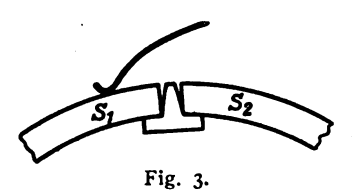


Fig. 3.

Fig. 3 gezeigten Form eingeklemmt. Dadurch wurde einerseits das Hineinfallen der Federn, also Schwingen derselben verhindert, andererseits konnte infolge des oben zwischen den Segmenten und dem Ebonit gebliebenen Schlitzes kein Kurzschluß durch sich aufreibenden Metallstaub zwischen den Segmenten erfolgen. Die völlige Konstanz und Güte des Kontaktes wurde dadurch experimentell bewiesen, daß man die beim Rotieren des Kommutators entstehenden langsamen elektrischen Schwingungen auf ein Telephon übertrug, auf dessen Membran ein Spiegel befestigt war. Die Schwingungen dieses Spiegels wurden auf einen Lichtstrahl übertragen und photographiert. Die erhaltenen Kurven zeigen die typische Quadratwellenform und ergeben vollkommenen und konstanten Kontakt.

Der Kommutator wurde von einem elektrischen Motor gezogen, dessen Tourenzahl dadurch konstant gehalten wurde, daß an seine Klemmen ein Voltmeter gelegt wurde, welches Spannungsschwankungen des Straßennetzes anzeigte und dadurch durch Regulieren von in den Motorkreis geschalteten Widerständen das Konstanthalten der Tourenzahl ermöglichte. Der aus den kleinen Variationen derselben sich ergebende Fehler im Resultat beträgt max. 1 Proz.

Die Spannungsdifferenz wurde von einer Hochspannungsbatterie kleiner Akkumulatoren (Phywe-Göttingen) geliefert. Dieselbe war durch zwei Präzisionswiderstände von je 250,000 Ω kurz geschlossen. Die Mitte zwischen beiden Widerständen ist an Erde gelegt. Von den beiden Endpunkten führen Verbindungen einerseits zu einem Präzisionsvoltmeter V, andererseits zu den beiden Zylindern des Kommutators K. Mit dem Voltmeter wurde die ganze zwischen den beiden Polen bestehende Spannungsdifferenz gemessen, doch ist infolge der genauen Gleichheit der beiden benutzten Widerstände R_1 und R_2 die an das Netz angelegte Spannung genau gleich der Hälfte der vom Voltmeter angezeigten Spannungsdifferenz. Da das Voltmeter noch bequem $^1/_2$ Volt abzulesen gestattet, beträgt der aus diesen Ablesungen sich ergebende Fehler max. 0,5 Proz.

Das zur Messung verwendete Elektrometer ist ein Dolezalek-Elektrometer mit einfacher Nadel. Seine Empfindlichkeit ist 870 Skalenteile pro 1 Volt bei einer Nadelladung von 100 Volt und bei einem Abstande von 2 m. Seine Schwingungszeit ist 24 sec, also genügend groß gegenüber der Periode des Wechselfeldes, die zwischen 0,06 und 0,09 sec variierte. Ein Quadrantenpaar ist ständig an Erde gelegt, das zweite kann mit Hilfe des Schlüssels I_1 ebenfalls an Erde gelegt oder aber isoliert werden. Es ist in ständiger Verbindung mit der Sammelplatte C. Das Elektrometer ist samt allen seinen Zuleitungen elektrostatisch geschützt.

Die kleine Batterie B_3 gibt die konstante Spannungsdifferenz für den Hilfskondensator. Der Schlüssel I_2 gestattet es, das Netz an Erde zu legen. Alle aufgezählten Meßapparate, Widerstände, Batterien und Schlüssel sind auf Paraffinplatten isoliert aufgestellt.

Die beiden Gase, Sauerstoff und Chlor, wurden elektrolytisch hergestellt, und zwar der Sauerstoff in einem von G. Niese[1]) beschriebenen Apparat, welcher sehr reinen Sauerstoff in größeren Mengen in sehr kurzer Zeit liefert, das Chlor in dem bekannten Hoffmannschen Appa-

1) G. Niese, Physik. Zeitschr. **24**, 12, 1923.

rat mit Kohlenelektroden durch Zerlegung konzentrierter Salzsäure. Den so hergestellten Gasen wurde der größte Teil der Feuchtigkeit durch langsames Streichen durch mit $NaOH$, $CaCl$, und P_2O_5 gefüllte Röhren entzogen. Aus diesem Glasröhrensystem traten sie in ein größeres Glasgefäß, in welchem sich ebenfalls P_2O_5 befand; hier blieben sie längere Zeit der trocknenden Wirkung ausgesetzt und kamen erst dann in den eigentlichen Meßraum. Auch in demselben befanden sich auf der oberen Platte B, während einiger Messungen auch auf der unteren Platte A, mit P_2O_5 gefüllte Glasschalen, um die Trocknung nicht nur der Gase, sondern auch der Innenwände des Apparates möglichst vollkommen zu machen, was im Hinblick auf das Chlor von der größten Wichtigkeit ist.

Vor Einführen der Gase wurde das ganze Trockenröhrensystem, das Trockengefäß und der eigentliche Meßraum mit Hilfe eines Pumpensystems, bestehend aus einer rotierenden Ölluftpumpe und einer Quecksilberdiffusionspumpe bis auf ungefähr 0,1 mm Hg evakuiert, indem gleichzeitig die Gefäßwände gut erwärmt wurden. Dann wurde durch die Trockenröhren langsam käuflicher Bombensauerstoff bis zu normalem Druck eingelassen, dann wieder evakuiert und dieser Prozeß viermal mit Bombensauerstoff und einmal mit elektrolytischem Sauerstoff wiederholt.

Die Bestimmung der Beweglichkeit geschieht in der bekannten Weise dadurch, daß für mehrere steigende Wechselpotentiale die Aufladungsgeschwindigkeit des Elektrometers durch die in einer Halbperiode des Wechselfeldes gegen die Sammelplatte C getragenen Ionen bestimmt wird und der Elektrometerausschlag in einer bestimmten Zeit, z. B. 10 sec, als Funktion des zugehörigen Potentials in ein Koordinatensystem eingetragen wird. Die so erhaltenen Punkte ergeben eine Art Stromspannungskurve, die im allgemeinen eine Gerade ist, deren Schnitt mit der Spannungsachse jene Spannung liefert, bei der sich das Elektrometer gerade aufzuladen beginnt, bei der die Ionen also gerade während einer Halbperiode die Entfernung Netz—Sammelplatte zu durchlaufen vermögen. Die Beweglichkeit k berechnet man dann, indem man diese kritische Potentialdifferenz V in die Formel einsetzt

$$k = \frac{8 d^2 N}{V} \cdot \frac{p}{760} \text{ cm/sec Volt/cm}$$

in welcher d die Entfernung Netz — Sammelplatte, N die Zahl der Umdrehungen des Kommutators pro sec, p den Druck und 8 einen vom Kommutator abhängigen Faktor bedeutet. In Fig. 4 sind einige der erhaltenen Kurven gezeigt.

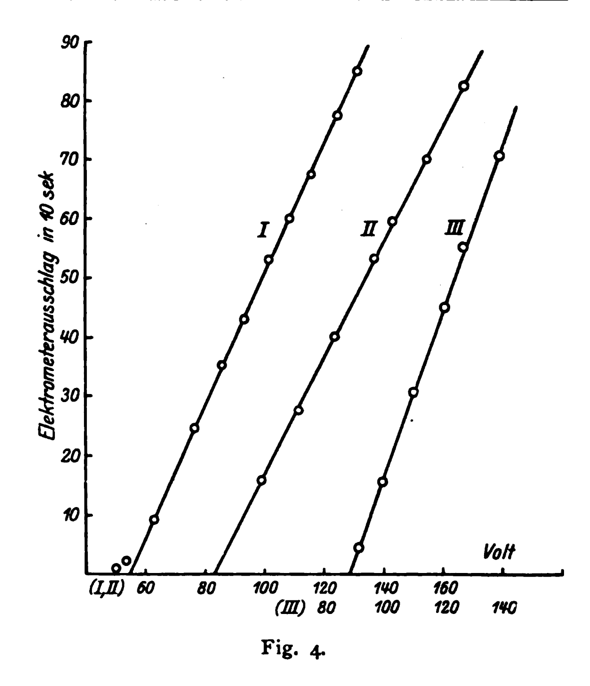


Fig. 4.

Kurve I: Negatives Ion in reinem Sauerstoff, $d = 3{,}000$ cm, $N = 18$, $p = 670$ mm Hg, $k = 2{,}08$ cm/sec Volt/cm.

Kurve II: Positives Ion in Mischung von Sauerstoff und 1,3 Proz. Chlor, $d = 3{,}505$ cm, $N = 15$, $p = 570$ mm Hg, $k = 1{,}33$ cm/sec Volt/cm.

Kurve III: Negatives Ion in Mischung von Sauerstoff und 1,8 Proz. Chlor, $d = 3{,}000$ cm, $N = 16{,}6$, $p = 674$ mm Hg, $k = 1{,}19$ cm/sec Volt/cm.

Es muß erwähnt werden, daß die Kurven den auch von anderen wiederholt beobachteten asymptotischen Fuß zeigten. Da der Parallelismus von Netz und Sammelplatte bei der beschriebenen Apparatur recht vollkommen hergestellt war, konnte er zur Erklärung dieser Erscheinung nicht herangezogen werden. Einschaltung einer kleinen konstanten Potentialdifferenz B_2 in dem Wechselfeldkreis derart, daß das die Ionen abwärts gegen das Netz zurücktragende Feld etwas vergrößert wird, verkleinert wohl den Fuß, konnte ihn aber nicht ganz eliminieren. Da einerseits die aus dem Schnitt dieses Fußes mit der Spannungsachse berechnete Beweglichkeit der positiven Ionen fast immer gleich ist der der negativen, andererseits bei den Messungen in Chlor dieser Fuß im Falle der negativen Ionen fast ganz verschwand, nimmt Verfasser an, daß es sich bei dieser Erscheinung um einige wenige Ionen handelt, die eine größere als die normale Beweglichkeit haben.

Vor allem wurde die Beweglichkeit in reinem und trockenem Sauerstoff gemessen. Als Mittelwerte von mehr als zwanzig Einzelmessungen für jede Ionenart ergaben sich:

$$k_{pos.} = 1{,}38 \text{ cm/sec Volt/cm}$$
$$k_{neg.} = 2{,}05 \quad „ \quad „$$

Nachher wurden drei Messungsreihen mit verschiedenen Chlorkonzentrationen gemacht, um Sicherheit über die in der ersten Messungsreihe gewonnenen recht interessanten Resultate zu gewinnen. Die Resultate dieser drei Reihen stimmen sehr gut überein. Sie sind in der folgenden Tabelle gegeben:

I. Reihe.

Mischungsverhältnis	$k_{pos.}$ 760	$k_{neg.}$ 760
Sauerstoff rein	—	2,00
0,5 Proz. Chlor	—	1,56
1,3 „ „	1,35	1,36
2 „ „	1,35	1,25
3 „ „	1,22	1,09

II. Reihe.

Mischungsverhältnis	$k_{pos.}$ 760	$k_{neg.}$ 760
Sauerstoff rein	1,38	2,06
1 Proz. Chlor	1,40	1,38
1,8 „ „	1,39	1,22
2,8 „ „	1,28	1,14
4,5 „ „	1,22	1,08

Jeder der in den Tabellen gegebenen Werte ist Mittelwert von mindestens drei Messungen. Die kleinen Unterschiede in den Beweglichkeitswerten für dasselbe Mischungsverhältnis in beiden Reihen sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß dieselben Mittelwerte von mehreren aufeinanderfolgenden Messungen sind, während welchen infolge der Gewichtsdifferenz der beiden Gase das Mischungsverhältnis nicht genügend konstant erhalten werden konnte. Die Resultate der dritten Reihe, die mehr informativen Charakter hatte, bestätigen die in den ersten beiden erhaltenen.

Während dieser Messungen wurde von Zeit zu Zeit die Isolation der Sammelplatte C, des Netzes R und der Platte D geprüft und unverändert gefunden.

Aus den gegebenen Werten ist folgendes ersichtlich: Kleine Mengen von Chlor zu Sauerstoff hinzugefügt, setzen die Beweglichkeit der negativen Ionen stark herab, haben aber keinen merklichen Einfluß auf die der positiven. Die Beweglichkeit der negativen Ionen wird bei einer bestimmten Konzentration (ungefähr 1 Proz.) der der positiven gleich und fällt bei Erhöhung der Chlormenge unter diesen Wert. Von ungefähr 3 Proz. verringert sich dann auch die Beweglichkeit der positiven Ionen, doch bleibt die der negativen immer kleiner als die der positiven. Auch ist von da angefangen der Einfluß, den eine bestimme Menge Chlor hat, kleiner, als bis zu dem Momente des Abnehmens der Beweglichkeit der positiven Ionen. Der aus diesen Messungen sich ergebende Mittelwert des Verhältnisses $k_{pos.}:k_{neg.}$ ist 1,11.

Es wurde schließlich versucht, eine Messung in reinem Chlor bei einem Druck von 80 mm Hg zu machen. Doch litt die Isolation bei Einführung reinen Chlors, so daß nur eine ungefähre Berechnung der Beweglichkeiten durchgeführt werden konnte. Es zeigte sich, daß auch jetzt die Beweglichkeit des negativen Ions kleiner war als die des positven, und zwar von der Größenordnung 0,5 cm/sec Volt/cm. Das Verhältnis $k_{pos.}:k_{neg.}$ war annähernd 1,22.

Diese Resultate sprechen entschieden zugunsten der Cluster-Theorie, denn das sukzessive Fallen der Beweglichkeit des negativen Ions schon bei Anwesenheit ganz geringer Mengen von Chlor deutet auf sukzessive Bildung immer größerer Molekülkomplexe hin. Man kann sich daher im Sinne dieser Theorie die beobachteten Erscheinungen in folgender Weise erklären: Von einer bestimmten Anzahl von Zusammenstößen zwischen Ionen und neutralen Molekülen führt im allgemeinen nur ein bestimmter Bruchteil zu einem Zusammenlagern, d. h. zur Bildung eines Komplexes. Bei stark elektronegativen Gasen wie Chlor dürfte dieser Bruchteil sehr groß sein. Je geringer nun die Konzentration, umso geringer die Zahl der Moleküle, des elektronegativen Gases, denen das Ion auf seinem Wege durch das Gas begegnet, umso kleiner also auch die sich bildenden Molekülkomplexe.

Zwischen den positiven Ionen und den Chlormolekülen dagegen sind die elektrischen Anziehungskräfte recht schwach, so daß bei kleinen Konzentrationen kein Anlagern von Chlormolekülen an positive Ionen stattfindet. Erst in dem Augenblicke, in dem das mittlere Molekulargewicht der Mischung durch die Chlormenge merklich erhöht wird, findet auch eine Verminderung der Beweglichkeit des positiven Ions statt, welche dann parallel mit der Erhöhung des mittleren Molekulargewichtes der Mischung geht.

Aus diesen Resultaten geht also jedenfalls hervor, daß die zwischen den neutralen Molekülen und den Ionen wirkenden elektrischen Kräfte weitgehend vom Charakter des Gases, in welchem sich die Ionen bewegen, abhängen. Sie spielen eine wichtige Rolle bei der Bildung der die Ionen aufbauenden Molekülkomplexe

und sie sind es vor allem, die die verschiedenen Beweglichkeiten der positiven und der negativen Ionen indirekt verursachen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Beweglichkeit der positiven und negativen Ionen in reinem und trockenem Sauerstoff bestimmt; gebraucht wurde die Franck-Pohl-Modifikation der Rutherfordschen Wechselfeldmethode mit einem Wechselfeld von Quadratwellenform.
2. Es wurde der Einfluß bestimmt, den wachsende Beimengungen von Chlor auf diese Beweglichkeiten ausüben.
3. Es wurde eine Bestimmung des Verhältnisses der beiden Beweglichkeiten in reinem Chlor bei einem Druck von 80 mm Hg durchgeführt.
4. Die gefundenen Resultate werden im Sinne einer Cluster-Theorie gedeutet.

Genaue Beweglichkeitsmessungen in reinem Chlor und Bestimmung des Einflusses wachsender Beimengungen von Chlor auf die Beweglichkeit der Ionen in Wasserstoff sind in Vorbereitung.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Experimentalphysik an der Czernowitzer (Rumänien) Universität ausgeführt. Ich erlaube mir, dem Leiter dieses Instituts, Herrn Professor E. Badareu als meinem verehrten Lehrer für die Anregung zu dieser Arbeit wie auch für die rege Anteilnahme und Unterstützung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Cernăuţi, 16. Juni 1926.

(Eingegangen 20. Juni 1926.)

Optische Bestimmung der Dicke einer Oberflächenschicht auf Glas aus Reflexionsbetrachtungen.

Von R. Sissingh und J. Th. Groosmuller.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut zu Amsterdam.)

§ 1. Wie bekannt, werden die Fresnelschen Formeln für die Intensität des von durchscheinenden Körpern reflektierten und gebrochenen Lichtes ganz strenge aus der elektromagnetischen Theorie abgeleitet[1]). Die zuerst von Airy[2]) am Diamant und später von Jamin[3]) an vielen Körpern beobachtete elliptische Polarisation des reflektierten Lichtes wird als ein sekundäres Phänomen betrachtet.

Wie zuerst Lorenz[4]) angab, betrachtet man den Übergang der Eigenschaften des ersten Mediums ins zweite als eine kontinuierliche, wenn auch sehr schnelle Änderung. Dabei wird angenommen, daß die Eigenschaften in einer Fläche parallel der Grenzfläche überall dieselben sind. Zuerst hat van Ryn van Alkemade[5]) nach dieser Hypothese die elliptische Polarisation abgeleitet. Später ist die Ableitung von Drude[6]) vereinfacht worden.

In dieser Theorie sind aber Polarisations- und Haupteinfallswinkel einander gleich. Der erste J_p wird nach dem Brewsterschen Gesetz bestimmt durch $i + r = 90^0$ (i = Einfalls-, r = Brechungswinkel), der zweite J durch die Bedingung, daß die Phasendifferenz der reflektierten Lichtvektoren parallel und senkrecht zur Einfallsebene gleich $\pi : 2$ ist. Dieses Resultat stimmt aber nicht mit den Beobachtungen überein. Der erste von uns hat an einem der vier Flintglasprismen eines von Steinheil verfertigten Kirchhoffschen Spektroskops eine sehr starke elliptische Polarisation beobachtet[7]).

Diese elliptische Polarisation wurde mit einem Babinetschen Kompensator gemessen. Die Hauptebenen der beiden Quarzkeile waren aufs sorgfältigste parallel und senkrecht zur Einfallsebene gestellt und die Seitenflächen dieser Keile einander parallel.

Sieben umfangreiche Beobachtungsreihen an beiden Seiten des Flintglasprismas ergaben:

	λ	J	H	ε_0	n_r	n_d	$J + R$
I	$6{,}57 \times 10^{-4}$ mm	$56^0 41' 5''$	$3^0 56'$	0,0755	1,5288	1,6117	$89^0 54'$
I	5,89	$56^0 34' 28''$	$3^0 59' 13''$	0,0767	1,5192	1,6167	$89^0 53' 56''$
I	4,86	$55^0 58'$	$4^0 13'$	0,0825	1,4877	1,6285	$89^0 53' 30''$
II	6,57	$56^0 33' 23''$	$4^0 5' 55''$	0,0789	1,5186	1,6117	$89^0 53' 36''$
II	5,89	$56^0 23' 21''$	$4^0 6' 53''$	0,0796	1,5087	1,6167	$89^0 53' 28''$
II	5,82	$56^0 18' 39''$	$4^0 10' 31''$	0,0809	1,5043	1,6172	$89^0 53' 28''$
II	4,84	$56^0 44' 34''$	$4^0 6' 23''$	0,0808	1,4721	1,6287	$89^0 53' 56''$

1) H. A. Lorentz, Dissertation. Leiden 1875. Zeitschr. f. Math. und Phys. **22**, 1, 205, 1875; **23**, 197, 1876. — 2) Airy, Cambr. Phil. Trans. **4**, 219, 1832. — 3) Jamin, Ann. de phys. et de chim. (3) **29**, 268, 1850; (3) **31**, 165, 1851. — 4) L. Lorenz, Pogg. Ann. **111**, 460, 1860. — 5) A. C. van Ryn van Alkemade, Dissertation. Leiden 1882; Wied. Ann. **20**, 221, 1883. — 6) P. Drude, Wied. Ann. **43**, 126, 1891. — 7) R. Sissingh, Dissertation. Leiden 1885. Archives Néerlandaises **20**, 207, 1886.



I und II geben die beiden Seitenflächen des Prismas an. H ist das sog. Hauptazimut, nämlich das Verhältnis der Lichtvektoren parallel und senkrecht zur Einfallsebene, falls der Lichtvektor des einfallenden Lichtes = 1 ist.

ε_0 ist der von Cauchy eingeführte Elliptizitätskoeffizient[1]); n_r der Brechungsindex, wie dieser aus den Cauchyschen Formeln folgt und n_d der Wert derselben, welcher folgt aus Deviationsbestimmungen[2]). Aus den angeführten Beobachtungen erhellt $J < J_p$. Die Differenz beträgt ungefähr 4′.

§ 2. Nachdem die weiteren Untersuchungen über den Einfluß der Oberflächenschichten auf die Reflexion im hiesigen physikalischen Laboratorium bei der Reflexion an Quecksilber eine am Quecksilber adhärierende Luftschicht von 10^{-6} mm angezeigt hatten[3]), wandte der erste von uns sich im Jahre 1918 an Herrn Dr. van Ryn van Alkemade mit der Frage, ob in seiner Theorie einer kontinuierlichen Änderung an der Grenze zweier Medien immer $J > J_p$ sein sollte. Dr. van Ryn van Alkemade äußerte die Vermutung, daß, wenn d^2/λ^2 nicht vernachlässigt wird, auch der Fall $J < J_p$ auftreten kann. d ist die Dicke der Übergangsschicht. Dies veranlaßte den zweiten von uns, die Drudeschen Formeln in diesem Sinne zu erweitern, was kurz angegeben wird.

Ausgehend von den Drudeschen Formeln, in welchen E_p und E_s die elektrischen Lichtvektoren sind, parallel und senkrecht zur Einfallsebene des einfallenden Lichtbündels, R_p und R_s des reflektierten Lichtes, ist:[4])

$$\left.\begin{aligned} \frac{R_p}{E_p} &= \frac{\cos i\cdot\sqrt{\varepsilon_2}-\cos r\cdot\sqrt{\varepsilon_1}+i\,\frac{2\pi}{\lambda}\left\{p\cos i\cos r-(d-qA)\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}\right\}}{\cos i\cdot\sqrt{\varepsilon_2}+\cos r\cdot\sqrt{\varepsilon_1}+i\,\frac{2\pi}{\lambda}\left\{p\cos i\cos r+(d-qA)\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}\right\}}. \\ \frac{R_s}{E_s} &= \frac{\cos i\cdot\sqrt{\varepsilon_1}-\cos r\cdot\sqrt{\varepsilon_2}+i\,\frac{2\pi}{\lambda}\left\{d\cos i\cos r\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}-p+dA\right\}}{\cos i\cdot\sqrt{\varepsilon_1}+\cos r\cdot\sqrt{\varepsilon_2}+i\,\frac{2\pi}{\lambda}\left\{d\cos i\cos r\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}+p-dA\right\}}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

In diesen Formeln ist i = Einfallswinkel; r = Refraktionswinkel ($\sin i = n_{1,2}\sin r$); $A = \varepsilon_2\sin^2 r$ oder $\varepsilon_1\sin^2 i$, was mit den Grenzbedingungen zusammenhängt, $p = \int_1^2 \varepsilon\,dz$; $q = \int_1^2 \frac{dz}{\varepsilon}$. ε_1 ist die Dielektrizitätskonstante des ersten Mediums, ε_2 die Dielektrizitätskonstante des zweiten Mediums, z der Abstand eines Elements der Übergangsschicht zum zweiten Medium.

In der Nähe des Polarisationswinkels ($\operatorname{tg} i = n_{1,2} = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}$) kann man schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \frac{Rp}{Ep} &= \frac{i\,\frac{2\pi}{\lambda}\left\{p-d(\varepsilon_1+\varepsilon_2)+q\varepsilon_1\varepsilon_2\right\}}{2\sqrt{\varepsilon_1+\varepsilon_2}+i\,\frac{2\pi}{\lambda}\left\{p+d(\varepsilon_1+\varepsilon_2)-q\varepsilon_1\varepsilon_2\right\}} \\ \frac{R_s}{E_s} &= \frac{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)\sqrt{\varepsilon_1+\varepsilon_2}+i\,\frac{2\pi}{\lambda}\left\{2d\varepsilon_1\varepsilon_2-p(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\right\}}{\varepsilon_1+\varepsilon_2\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}+i\,\frac{2\pi}{\lambda}p(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}\cdot \end{aligned}\right\} \quad (1')$$

---

1) Nennt man die Lichtvektoren parallel und senkrecht zur Einfallsebene h und k, falls dieser im einfallenden Lichte = 1 ist, dann ist nach den Cauchyschen Formeln:

$$\frac{h^2}{k^2} = \frac{\cos^2(i+r)+\varepsilon_0^2\sin^2 i\sin^2(i+r)}{\cos^2(i-r)+\varepsilon_0^2\sin^2 i\sin^2(i-r)};\ \sin i = n_r\sin r.$$

Der Phasenunterschied δ zwischen beiden Vektoren erhellt aus:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon_0\sin i\left\{\operatorname{tg}(i+r)-\operatorname{tg}(i-r)\right\}}{1-\varepsilon_0^2\sin^2 i\operatorname{tg}(i+r)\operatorname{tg}(i-r)}.$$

Cauchy, Mém. de l'Acad. des Sciences **22**, 29, 1849.

2) In den oben angeführten Arbeiten hat der erste von uns gezeigt, daß, obwohl die Cauchyschen Formeln sehr genau von den Beobachtungen bestätigt werden, diesen Formeln nur eine empirische Bedeutung beigelegt werden kann.

3) J. J. Haak, Arch. Néerl. 3A, **6**, 198, 1923; C. A. Reeser, Arch. Néerl. 3A, **6**, 225, 1923.

4) P. Drude, Wied. Ann. **43**, 1891. Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., 1906, S. 274, 275.

Setzen wir jetzt $E_p = E_s$ (das Polarisationsazimut ist also 45°) und führen wir folgende Abkürzungen ein:

$$\eta_1 = i\frac{2\pi}{\lambda}\{p - d(\varepsilon_1+\varepsilon_2) + q\varepsilon_1\varepsilon_2\} \qquad \eta_2 = i\frac{2\pi}{\lambda}\{p + d(\varepsilon_1+\varepsilon_2) - q\varepsilon_1\varepsilon_2\}$$

$$\Theta_1 = i\frac{2\pi}{\lambda}\{2d\varepsilon_1\varepsilon_2 - p(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\} \qquad \Theta_2 = i\frac{2\pi}{\lambda}p(\varepsilon_1+\varepsilon_2)$$

so finden wir

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{\eta_1}{2\sqrt{\varepsilon_1+\varepsilon_2}+\eta_2}\cdot\frac{(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\sqrt{\varepsilon_1+\varepsilon_2}+\Theta_2}{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)\sqrt{\varepsilon_1+\varepsilon_2}+\Theta_1}.$$

Da p und q mit der Dicke d der Übergangsschicht zusammenhängen und d/λ immer klein sein soll, können wir in einer Reihe entwickeln und nach den Termen d^2/λ^2 abbrechen. Auf diese Weise erhält man

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{\sqrt{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\cdot\eta_1}{2(\varepsilon_1-\varepsilon_2)} - \eta_1\left\{\frac{\Theta_1}{2(\varepsilon_1-\varepsilon_2)^2} - \frac{\Theta_2}{2(\varepsilon_1^2-\varepsilon_2^2)} + \frac{\eta_2}{4(\varepsilon_1-\varepsilon_2)}\right\}.$$

Setzen wir:

$$\eta = p - d(\varepsilon_1+\varepsilon_2) + q\varepsilon_1\varepsilon_2,$$
$$\Theta = d(\varepsilon_1+\varepsilon_2)(4\varepsilon_1\varepsilon_2+\varepsilon_1^2-\varepsilon_2^2) - p(\varepsilon_1+\varepsilon_2)(3\varepsilon_1+\varepsilon_2) - q\varepsilon_1\varepsilon_2(\varepsilon_1^2-\varepsilon_2^2),$$

so finden wir:

$$\frac{R_p}{R_s} = i\frac{\pi}{\lambda}\eta\frac{\sqrt{\varepsilon_1+\varepsilon_2}}{\varepsilon_1-\varepsilon^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\eta\cdot\Theta\cdot\frac{1}{4(\varepsilon_1-\varepsilon_2)^2(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}.$$

Setzen wir:

$$\frac{R_p}{R_s} = \varrho e^{-i\Delta} = \varrho\cos\Delta - i\varrho\sin\Delta,$$

so haben wir folgende Beziehungen:

$$\varrho\sin\Delta = -\frac{\pi}{\lambda}\cdot\eta\cdot\frac{\sqrt{\varepsilon_1+\varepsilon_2}}{\varepsilon_1-\varepsilon_2};$$

$$\varrho\cos\Delta = \frac{\pi^2}{\lambda^2}\eta\cdot\Theta\cdot\frac{1}{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)^2(\varepsilon_1+\varepsilon_2)},$$

also:

$$\left.\begin{aligned}\cot\Delta &= \frac{-\pi\Theta}{\eta(\varepsilon_1^2-\varepsilon_2^2)\sqrt{\varepsilon_1+\varepsilon_2}}.\\ \varrho &= \frac{-\pi\eta\cdot\sqrt{\varepsilon_1+\varepsilon_2}}{\lambda(\varepsilon_1-\varepsilon_2)}\end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Die Gleichung für ϱ hat sich durch diese Erweiterung der Theorie nicht geändert, aber wegen $\Delta \neq \pi/2$ fallen der Polarisationswinkel und der Haupteinfallswinkel nicht zusammen.

Die Differenz ist aber klein, da Θ/λ sehr klein ist.

Jetzt müssen wir noch beweisen, daß sowohl $J > J_p$ als $J < J_p$ sein kann.

Betrachten wir dazu die Werte η und Θ.

Da wir annehmen $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$, so ist leicht einzusehen, daß

$$\eta = \int_1^2 (\varepsilon-\varepsilon_1)(\varepsilon-\varepsilon_2)dz < 0 \text{ ist,) also } \varrho < 0.$$

Das Zeichen von

$$\Theta = -(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\int_1^2 \frac{\varepsilon^2(3\varepsilon_1+\varepsilon_2) - \varepsilon(4\varepsilon_1\varepsilon_2+\varepsilon_1^2-\varepsilon_2^2) + \varepsilon_1\varepsilon_2(\varepsilon_1-\varepsilon_2)}{\varepsilon}dz$$

hängt ab von:

$$Y_0 = \varepsilon^2(3\varepsilon_1+\varepsilon_2) - \varepsilon(4\varepsilon_1\varepsilon_2+\varepsilon_1^2-\varepsilon_2^2) + \varepsilon_1\varepsilon_2(\varepsilon_1-\varepsilon_2).$$

Im Intervalle $\varepsilon_1 \to \varepsilon_2$ ändert Y_0 das Zeichen, wie im folgenden erläutert werden soll.

Im Falle

$\varepsilon = \varepsilon_1$ ist $Y_0 = 2\varepsilon_1^2(\varepsilon_1-\varepsilon_2)$, also < 0,

$\varepsilon = {}^1/_2(\varepsilon_1+\varepsilon_2)$ ist $Y_0 = {}^1/_4(\varepsilon_1-\varepsilon_2)^2\cdot(\varepsilon_1+3\varepsilon_2)$, also > 0,

$\varepsilon = \varepsilon_2$ ist $Y_0 = 2\varepsilon_2^2(\varepsilon_2-\varepsilon_1)$, also > 0.

Der Wert von $\frac{dY_0}{d\varepsilon}$ ist immer > 0.

Es sei $\bar\varepsilon$ ein Mittelwert von ε, bestimmt durch

$$\Theta = \int_1^2 \frac{Y_0 dz}{\varepsilon} = \frac{\overline{Y}_0}{\bar\varepsilon}\int_1^2 dz = \frac{\overline{Y}_0}{\bar\varepsilon}\cdot d$$

so hängt das Zeichen von Θ ab vom Werte $\overline{Y}_0$.

Aus (2) folgt jetzt:

$$\Theta > 0, \ \cot\Delta > 0, \ \text{also} \ \Delta < {}^1/_2\pi,$$
$$\Theta < 0, \ \cot\Delta < 0, \ \text{also} \ \Delta > {}^1/_2\pi.$$

Zum Schluß berechnen wir die Differenz zwischen dem Haupteinfallswinkel und dem Polarisationswinkel.

Beim Haupteinfallswinkel haben wir $\Delta = {}^1/_2\pi$, also ist $\frac{R_p}{R_s} = \varrho e^{-i\Delta}$ imaginär.

Setzen wir in Gl. (1) folgende Abkürzungen:

$$\alpha_1 = \cos i\sqrt{\varepsilon_2} - \cos r\sqrt{\varepsilon_2};$$
$$\alpha_2 = \cos i\sqrt{\varepsilon_2} + \cos r\sqrt{\varepsilon_2};$$
$$\beta_1 = \cos i\sqrt{\varepsilon_1} - \cos r\sqrt{\varepsilon_2};$$
$$\beta_2 = \cos i\sqrt{\varepsilon_1} + \cos r\sqrt{\varepsilon_2};$$
$$\eta_1 = \frac{2\pi}{\lambda}\left\{p\cos i\cos r - (d - qA)\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}\right\}$$
$$\eta_2 = \frac{2\pi}{\lambda}\left\{p\cos i\cos r + (d - qA)\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}\right\}$$
$$\xi_1 = \frac{2\pi}{\lambda}\left\{p\cos i\cos r\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2} - p + dA\right\}$$
$$\xi_2 = \frac{2\pi}{\lambda}\left\{p\cos i\cos r\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2} + p - qA\right\},$$

so finden wir:

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{(\alpha_1 + i\eta_1)(\alpha_2 - i\eta_2)}{\alpha_2^2 + \eta_2^2} \cdot \frac{(\beta_2 + i\xi_2)(\beta_1 - i\xi_1)}{\beta_1^2 + \xi_1^2}$$

Der reelle Teil soll gleich Null sein, also

$$\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_1\alpha_2\xi_1\xi_2 + \beta_1\beta_2\eta_1\eta_2 - \alpha_2\beta_1\eta_1\xi_2 + \alpha_2\beta_2\eta_1\xi_1 + \alpha_1\beta_1\eta_2\xi_2 - \alpha_1\beta_2\eta_2\xi_1 = 0.$$

Da in dieser Beziehung die Größen $\eta_1, \eta_2, \xi_1, \xi_2$ von der Ordnung d/λ sind, folgt hieraus, daß α_1 sehr klein sein soll (α_2, β_1 und β_2 können nicht verschwinden), also ist i sehr wenig verschieden von $\bar{i}\left(= \text{arc tg}\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}\right)$.

Setzen wir dementsprechend $i = \bar{i} + i'$, wo i' von der Ordnung d/λ ist, so läßt sich obige Gleichung schreiben:

$$\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \beta_1\beta_2\eta_1\eta_2 - \alpha_2\beta_1\eta_1\xi_2 + \alpha_2\beta_2\eta_1\xi_1 = 0,$$

worin wir bei den Größen α_2, β_1, β_2, η_1, η_2, ξ_1 und ξ_2 an der Stelle von i auch $\bar{i}$ setzen dürfen.

Jetzt ist i' zu berechnen und finden wir:

$$i' = -\frac{2\pi^2}{\lambda^2} \cdot \frac{\varepsilon_2\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}\cdot\eta\cdot\Theta}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2)^2}. \qquad (3)$$

Hieraus folgt für $\Theta > 0$ $i' > 0$ und für $\Theta < 0$ $i' < 0$, da $\eta < 0$.

Zum Schluß geben wir noch eine Andeutung für den praktischen Gebrauch der abgeleiteten Formeln.

Aus (2) und (3) kann man, da Δ und i' durch die Beobachtungen bestimmt werden können und $\varepsilon_1 = n_1^2$ und $\varepsilon_2 = n_2^2$ bekannt sind, Θ/λ und η/λ berechnen.

Damit man aus diesen Gleichungen einige Eigenschaften der Oberflächenschicht ableiten kann, ist es wünschenswert, bei der Berechnung von η und Θ einen Mittelwert für ε einzuführen.

Wir können schreiben:

$$\eta = -\frac{(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_1)(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_2)}{\bar{\varepsilon}} \cdot d$$

$$\Theta = -(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \cdot \frac{\bar{\varepsilon}^2(3\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - \bar{\varepsilon}(4\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2) + \varepsilon_1\varepsilon_2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{\bar{\varepsilon}} \cdot d.$$ [1])

Aus diesen Gleichungen lassen sich $\bar{\varepsilon}$ und d bestimmen.

§ 3. Jetzt können wir die Eigenschaften der Oberflächenschicht berechnen mit den in § 1 gegebenen Zahlenwerten[2]).

Auf diese Weise erhält man:

$\bar{\varepsilon}$	$d:\lambda$	d
1,43	0,052	$3{,}4 \times 10^{-5}$ mm
1,44	0,052	$3{,}1 \times 10^{-5}$
1,44	0,050	$2{,}4 \times 10^{-5}$
1,46	0,054	$3{,}5 \times 10^{-5}$
1,44	0,053	$3{,}1 \times 10^{-5}$
1,44	0,053	$3{,}1 \times 10^{-5}$
1,44	0,052	$2{,}5 \times 10^{-5}$
		im Mittel $3{,}0 \times 10^{-5}$

1) Obwohl die beiden Mittelwerte im allgemeinen etwas verschieden sind, werden wir dieselben einander gleich stellen, was für eine Annäherung genügt.

2) Die Größen i und $\bar{i}$ sind in § 1 mit J_p bzw. J bezeichnet.

Die Übergangsschicht ist ungefähr 100 Atomschichten dick und viel stärker als von Haak und Reeser (siehe § 2) an Quecksilber beobachtet wurde, wo diese Schicht von Luft gebildet wird[1]).

Würde dies auch beim Flintglasprisma der Fall sein, so folgert man aus $\overline{\varepsilon} = n^2$ und der Formel $(\overline{n} - 1) \cdot \overline{d} = (n_0 - 1) \cdot d_0$, wo n und d sich auf Luft beziehen und n_0 und d_0 gelten für atmosphärischen Druck, daß die Luft in der Übergangsschicht unter 700 Atmosphären komprimiert sei.

Obwohl dies wegen des starken elektromagnetischen Feldes in der unmittelbaren Nähe der Atomschicht in der Oberfläche an und für sich nicht unwahrscheinlich zu sein braucht, folgt doch aus anderen Gründen, daß es sich hier um eine andere Erscheinung handelt.

Auf den Seitenflächen des Prismas konnten die von Moser beobachteten Bilder erhalten werden. Waidele[2]) zeigte, daß eine solche Luftschicht mit ausgeglühtem Kohlepulver zu entfernen sei. Beim Flintglasprisma konnte aber auf diese Weise keine Änderung der Reflexion beobachtet werden.

Die Übergangsschicht wurde gänzlich entfernt, indem man das Prisma aufs neue polierte. Die Beobachtungen ergaben:

λ	J	H	ε_0	n_r	n_d	$J+R$
$6{,}57 \times 10^{-4}$ mm	$58^0 20' 35''$	$47'$	0,0141	1,6220	1,6117	$89^0 59' 45''$
$4{,}86 \times 10^{-4}$ „	$58^0 30' 35''$	$1^0 9'$	0,0211	1,6329	1,6285	$89^0 59' 26''$

Hieraus berechnet man mit den Formeln des § 2:

$\overline{\varepsilon}$	$d:\lambda$	d
1,10	0,0026	$1{,}71 \times 10^{-6}$ mm
1,15	0,0020	$0{,}97 \times 10^{-6}$ „

Die neue Polierung hat die Eigenschaften der Übergangsschicht völlig geändert. Der Elliptizitätskoeffizient ist fünfmal kleiner, der Unterschied zwischen n_r und n_d viel kleiner und mit anderem Zeichen, der Haupteinfallswinkel hat um 2^0 zugenommen und das Hauptazimut ist fünfmal kleiner geworden. Die Differenz $J - J_p$ ist in beiden Reihen 8″ bzw. 25″ und hat ein anderes Vorzeichen. Die Dicke der Übergangsschicht ist zwanzigmal kleiner und beträgt nur einzelne Atomschichten in Übereinstimmung mit der Dicke der Luftschicht, welche Haak, Reeser und Ellerbroek beim Quecksilber fanden.

Die Übergangsschicht besteht am wahrscheinlichsten aus Luft, welche zu 200 Atmosphären komprimiert ist.

Ältere Beobachtungen von Seebeck[3]) ergaben $J - J_p = 38'$ und nach neuem Polieren $2'$.

Die Übergangsschicht am Prisma, das mehr als 20 Jahre alt war, muß wohl der Einwirkung des Wasserdampfes auf das Glas zugeschrieben werden. Die Wirkung ist gewissermaßen als eine lösende zu betrachten, die sich auf einige Hundertstel eines Mikrons erstreckt. Hiermit steht der berechnete Wert von $\overline{\varepsilon} = n^2$ in Einklang. Auch die Beobachtungen von Wernicke[4]) an Gläsern bestätigen diese Folgerungen. Wernicke bedeckte das Glas mit einer koagulierten Schicht von Gelatine und riß dann diese Haut ab. Er findet dann immer $J = J_p$, aber $\varepsilon_0 > 0$. Diese beiden Schlüsse widersprechen einander nicht, da $J = J_p$ bestimmt wird durch d^2/λ^2, ε_0 aber durch d/λ. Bei einer sehr dünnen Übergangsschicht findet man eine elliptische Polarisation, während $J - J_p$ sich der Beobachtung entzieht.

Die obigen Berechnungen beweisen, daß sogar bei einer sehr dünnen Übergangsschicht die Entwicklung der Theorie sich auf Glieder von der Ordnung d^2/λ^2 erstrecken muß, damit der Unterschied von J und J_p eine Erklärung findet.

§ 4. Zum Schluß sei hier noch erwähnt, daß eine Erklärung des Unterschiedes zwischen J und J_p in übersichtlicher Weise auch gelingt durch eine Erweiterung der Theorie von van Ryn van Alkemade (§ 1).

Es sei hier nur auf die Originalarbeit des einen von uns hingewiesen[5]).

1) Neuere Untersuchungen über diesen Gegenstand, im hiesigen physikalischen Laboratorium ausgeführt, haben bewiesen, daß eine Oxydation des Quecksilbers hierbei ausgeschlossen ist. J. Ellerbroek, Dissertation Amsterdam, 1926.

2) Waidele, Pogg. Ann. **59**, 255, 1843.

3) Seebeck, Pogg. Ann. **20**, 39, 1830.

4) Wernicke, Wied. Ann. **30**, 452, 1887.

5) Groosmuller, Physica **5**, 1925, S. 83—89.

(Eingegangen 5. Juni 1926.)



Zur Kapazität des Binantelektrometers. (Berichtigung.)

Von H. Hermann.

Herr Dr. W. H. I. Moll in Utrecht und der Herr Herausgeber dieser Zeitschr. hatten die Güte, mich zu einer Umarbeitung der Angaben über das Binantelektrometer (diese Zeitschr. **23**, 388, 1922) aufzufordern, weil Gl. (4c) auf dieses Instrument nicht anwendbar sei. In der Tat handelt es sich beim Binant- wie beim Quadrantelektrometer nicht um eine Kapazitätsänderung im eigentlichen Sinne; was in den Ausschlagsgleichungen als solche erscheint, ist Änderung der scheinbaren Kapazität nach der Definition von F. Harms[1]) und folgt daher einer anderen Gesetzmäßigkeit.

Sieht man von der isolierbaren Hülle zunächst ab, welche, wenn nicht geerdet, dazu dient, die für die Verwendung der Ausschlagsgleichung erforderliche elektrische Symmetrie im Inneren herzustellen, so ist das Binantelektrometer ein System von vier Konduktoren: 1, 2 Schachtel; 3, 4 Nadel. Nennt man die Potentiale V, die Kapazitätskoeffizienten k, so ist die elektrostatische Energie des Systems

$$\mathsf{W} = {}^1/_2 \sum V_i^2 k_{ii} \text{ (vier Glieder)}$$
$$+ \sum V_i V_j k_{ij} \; (i < j, \text{ sechs Glieder}).$$

Nennt man wie früher die Schachtelspannung V, die Nadelspannung $\mathfrak{B}$, so ist im Falle elektrischer Symmetrie

$$V_1 = \mathsf{V}/2 \qquad V_3 = -\mathfrak{B}/2$$
$$V_2 = -\mathsf{V}/2 \qquad V_4 = \mathfrak{B}/2$$

Von den k_{ii} gilt $k_{11} = k_{22}$; $k_{33} = k_{44}$. Aus den Abmessungen erhält man beim Spiegelinstrument mit 4,5 cm Nadeldurchmesser, $^1/_2$ cm Schachtelweite, diesmal unter Berücksichtigung des Gehäuses sowie der Zuleitungen, die Näherungswerte

$$k_{11} = 15 \text{ cm} \qquad k_{33} = 6^1/_2 \text{ cm}$$
$-k_{12} = 6$ cm (Spaltweite $^1/_2$ mm); k_{34} möge vernachlässigt werden.

Setzt man $2\alpha/\pi = w$, mißt also den Ausschlag entweder analytisch (α) oder in Vielfachen des rechten Winkels (w) so ist näherungsweise (unter Voraussetzung senkrechter Kraftröhren)

$$k_{13} = k_{24} = -k_0(1 + w)$$
$$k_{23} = k_{14} = -k_0(1 - w)$$

k_0, der Wert der vier Vorzahlen beim Ausschlag Null (bei rechtwinklig gekreuzten Trennungslinien der Grundrisse von Nadel und Schachtel), kann etwa Verteilungs-Nullzahl heißen. Sie läßt sich folgendermaßen ermitteln.

Die Energie wird

$$\mathsf{W} = \frac{\mathsf{V}^2}{4}(k_{11} - k_{12}) + \frac{\mathfrak{B}^2}{4} k_{33} + \frac{\mathfrak{B}\mathsf{V}}{4} k_0 (1 + w).$$

Das Drehmoment $D = \partial \mathsf{W}/\partial \alpha$ wird somit

$$D = 2\mathsf{V}\mathfrak{B}k_0/\pi, \text{ also}$$
$$k_0 = \pi D/2\mathsf{V}\mathfrak{B}$$

und da bei dem 10 cm langen 10 μ — Pt-faden des Instruments nach Früherem in statischen und CGS-Einheiten

$$D = 0{,}1\,\alpha; \quad \mathsf{V}\mathfrak{B} = \alpha/346$$

wird $k_0 = 54$ cm.

Beim Zeigerinstrument wird nach den Angaben über den 5 cm-Faden

$$D = 0{,}2\,\alpha; \quad \mathsf{V}V = \alpha : 58{,}4; \quad k_0 = 19 \text{ cm}$$

und nach denjenigen über den 2,5 cm-Faden

$$D = 0{,}4\,\alpha; \quad \mathsf{V}\mathfrak{B} = \alpha : 34{,}9; \quad k_0 = 22 \text{ cm}$$[1]).

Die allgemeine Ladungsgleichung

$$\mathsf{L}_1 = \sum V_i k_{1i} \text{ (vier Glieder)}$$
$$= \frac{\mathsf{V}}{2}(k_{11} - k_{12}) - \frac{\mathfrak{B}}{2}(k_{13} - k_{14})$$

ergibt für die „wirksame" Kapazität bei symmetrischer Spannung (z. B. Wechselstromanschluß)

$$\mathsf{L}_1/V_1 = k_{11} - k_{12} + 2k_0 w\mathfrak{B}/\mathsf{V};$$

idiostatisch also

$$k_{11} - k_{12} + 2k_0 w.$$

Heterostatisch wird dies, mit Rücksicht auf die Ausschlagsgleichung, für das Spiegelinstrument

$$\mathsf{L}_1/V_1 = k_{11} - k_{12} + 2k_0(1 + 220\,\mathfrak{B}^2)$$

in stat. CGS-Einheiten;

$$\mathsf{L}_1/V_1 = k_{11} - k_{12} + 2k_0(1 + 0{,}024\,\mathfrak{B}^2)$$

in Volt und cm. Idiostatisch ist hier $\mathfrak{B}$ angelegte Spannung.

Die Verteilungsvorzahl ist also, unabhängig vom Ausschlag, bei der Berechnung der wirksamen Kapazität um 2,4 v. H. des Hilfsspannungsquadrats in Volt zu erhöhen. Ist $V_2 = 0$, V_1 (damit die Ausschlagsgleichung gültig bleibt) klein, so fällt k_{12} fort.

In diesem Falle wird die Ladungsempfindlichkeit (das Wort, wie bei der Wägung üblich, verstanden als Verhältnis des Überschusses zum

1) Ann. d. Physik **10**, 816, 1903.

1) Beim Vergleich mit den Tafeln in Berndt, Elektrometer (1921), S. 63f. ist zu beachten, daß die auf S. 53 gemachte Angabe über die Skalenentfernung für diese Tafeln nicht zutrifft; sie beziehen sich vielmehr auf 1 m Skalenentfernung. Zu Tafel X gehört $\mathfrak{B} = 130$ Volt; nach ihr ist das Spiegelinstrument behandelt.

Ausschlag, also der Kehrwert der Nachgiebigkeit der Nadel gegen Aufladung der Schachtel) analytisch und absolut

$$L_1/\alpha = k_{11}/692\mathfrak{B} + 2\mathfrak{B}k_0/\pi.$$

Sie wird unendlich sowohl für $\mathfrak{B} = 0$ als für $\mathfrak{B} = \infty$, hat also dazwischen einen Mindestwert (Höchstwert der Nachgiebigkeit), welcher das für Ladungsnachweis günstigste $\mathfrak{B}$ ergibt. Er wird durch Differentiieren nach $\mathfrak{B}$ erhalten:

$$\partial(L_1/\alpha)/\partial\mathfrak{B} = -k_{11}/692\mathfrak{B}^2 + 2k_0/\pi;$$

dies gleich Null gesetzt, ergibt

$$\mathfrak{B}^2 = k_{11}\pi/1384k_0 = 1/1593,$$

also $\mathfrak{B} = {}^1/_{40}$ elektrostat. CGS-Einheiten oder rund 8 Volt.

Die Ladungsempfindlichkeit selbst wird in diesem günstigsten Falle

$$\frac{L_1}{\alpha} = \frac{1}{\mathfrak{B}}\left(\frac{k_{11}}{692} + \frac{2k_0}{\pi}\mathfrak{B}^2\right) = \frac{k_{11}}{346\mathfrak{B}} \approx 2.$$

Ein Millimeter der gespiegelten Teilung bedeutet somit bei 2 m Skalenabstand rund $5 \cdot 10^{-4}$ elektrostat. CGS-Einheiten oder 150 Millivolt·cm. Mit dieser Zahl ist das Binantelektrometer in die Übersicht bei Berndt (S. 86) einzureihen.

In der letzten Gleichung der früheren Abhandlung ist V_n durch V_{n+1} zu ersetzen.

(Eingegangen 26. Mai 1926.)

Ist die Pflanze elektrisch?

Von G. Kainz.

Wenn der Satz wahr ist, daß jeder Lebensvorgang galvanische Elektrizität produziert, so muß sich auch an der Pflanze diese Elektrizität nachweisen lassen. Schließen wir zwei Kupferdrähte an ein empfindliches Spiegelgalvanometer an und verbinden die Platindrähte, welche an den anderen Enden angeschmolzen sind, einmal mit der Blattfläche einer Sonnentaupflanze (Drosera rotundifolia), dann mit einer Tentakel dieses Blattes, so fließt ein Strom durchs Galvanometer, welcher von der Tentakel zur Blattspreite verläuft. Bequemer noch läßt sich diese Erscheinung an Pilzen beliebiger Art nachweisen. Einwandfrei gestalten sich diese Versuche unter Anwendung von Pinselelektroden mit Salzlösung getränkt, weil hierdurch die störende Polarisation der Elektroden vermieden wird. Indessen soll auf diese Art von Elektrizitätsproduktion nicht näher eingegangen werden, da dieselbe bereits von verschiedenen Forschern wie L. Hermann und Bourdon-Sandersen, besonders aber von Biedermann[1]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen wurde.

Wir wenden uns zum eigentlichen Thema. Zeigt die Pflanze auch statische Elektrizität? Ein Versuch möge hierüber entscheiden. Wir befestigen ein Blatt vom Schöllkraut (Chelidonium majus), das unter Hecken und Zäunen fast das ganze Jahr hindurch zu finden ist, an einem gewöhnlichen Blättchen-Elektroskop und besprühen das Pflanzenblatt mit gewöhnlichem Leitungswasser. Das Blättchen des Elektroskops weicht innerhalb einer Sekunde bis zu fast 90° von der Ruhelage ab und zwar mit negativer Ladung, zeigt also eine Spannung, die nahezu an Funkenbildung heranreicht.

Doch ist das Schöllkraut nicht die einzige Pflanze von obengenannter Eigenschaft. Ich habe innerhalb einiger Jahre über 200 Pflanzen (Phanerogamen) auf diese elektrostatische Eigenschaft untersucht und gefunden, daß die meisten unserer Kulturpflanzen nebst wildwachsenden Arten beim Besprühen mit gewöhnlichem Wasser, Regenwasser oder destilliertem Wasser negativ elektrisch werden. Zu diesen Pflanzen gehören alle Süßgräser (Gramineae) also auch alle Getreidearten, dann die Sauer- oder Riedgräser (Carices), ferner sämtliche Kleearten sowohl die Kulturformen wie auch die wildwachsenden Sorten, die Kohl- und Rapsarten, dann Erbsen und Wicken. Bekanntlich können die verschiedensten Arten mechanischer, physikalischer und chemischer Vorgänge Veranlassung zur elektrischen Ladung werden. Hier erfolgt die Ladung offenbar durch mechanische Einwirkung des Wassers oder der Wasserteilchen auf die Oberfläche der Blätter.

Die Epidermis der Blätter besteht zunächst aus der Oberschicht oder Kutikula, der Zellulosenschicht, auch Mittelschicht genannt, und dem Lumen der Epidermiszellen. Die Kutikula und die darunterliegende Mittelschicht sind bei vielen Pflanzen noch mit Wachs durchtränkt. Seine Anwesenheit ist nicht immer direkt sichtbar, kann aber daraus gefolgert werden, daß beim Erwärmen eines Dünnschnittes in Wasser das schmelzende Wachs in Tropfenform austritt. Am häufigsten tritt es in Form feiner Körnchen auf, mit denen die Oberschicht durchsetzt erscheint. Von solchen Wachskörnchen rührt der zarte, bläuliche, mit dem Finger wegwischbare Reif her, der auf den Blättern und Halmen von Getreidearten und anderen Pflanzen, ja in recht zarter Form auf Beeren, Pflaumen und Kirschen vorkommt. Durch diesen Wachs-

1) Biedermann, Elektrophysiologie. Jena 1905. Handbuch der Physiologie. I.



überzug wird die Durchlässigkeit der Oberschicht für Wasser noch mehr herabgesetzt, zugleich macht er diese Schicht unbenetzbar. Betrachtet man diese Wachsschicht mit dem Mikroskop, so zeigen sich feine Zäpfchen und Rillen und nun erklärt auch der mechanische Vorgang der Besprühung die Elektrizitätserregung. Trifft ein Wassertröpfchen des Zerstäubers auf die gerillte Wachsschicht, so entsteht beim Aufprallen des Wassers und beim Zerspritzen des Tropfens zwischen Wachs und Wasser Reibung, die eine elektrische Ladung von Blatt und Wasser bedingt. Das Wachs und mit ihm die Blattfläche werden negativ und das zerteilte Wasser positiv elektrisch. Nach C. W. Lutz[1]) werden Wasserteilchen durch Reibung an Paraffin positiv, das Paraffin selbst negativ elektrisch. Die ersten Versuche hierüber stammen von Elster.

Man könnte bei der Elektrisierung von Pflanzenblättern durch fein zerteiltes Wasser auch an den Lenard-Effekt denken, nach welchem beim Zerspritzen eines Wassertropfens das fein zerteilte Wasser positiv, die umgebende Luft dagegen negativ elektrisch wird. (Negative Elektrizität der Luft in der Nähe von Wasserfällen.) Daß der Lenard-Effekt auch beim Besprühen von Pflanzen mit Wasser auftritt, soll nicht bestritten werden, jedoch ist derselbe so schwach, daß er hier nicht als Hauptursache bezeichnet werden kann. Stellt man zum Beweise hierfür das Gefäß eines Zerstäubers, dessen Gummischlauch gut isoliert, auf den Teller eines Blattelektroskops, so zeigen die Blättchen desselben beim Zerspritzen des Wassers keine Spur von Elektrizität. Auch ein in 30 cm Abstand gegenüber aufgestelltes zweites Elektroskop mit vertikaler Metallplatte zum Auffangen des zerteilten Wassers zeigt keine Ladung. Der „Lenard-Effekt" ist also so gering, daß er nur mit einem Quadranten-Elektrometer oder mit einem Elektrometer von Hankel, das noch 0,01 Volt anzeigt, nachgewiesen werden kann.

Ein weiterer Beleg dafür, daß nur die Reibung der Wassertropfen an der mit Wachskörnchen überdeckten Blattfläche die Ursache der Elektrisierung ist, mag aus folgendem ersehen werden. Wird nämlich die bläuliche, reifartige Wachsschicht von der Blattfläche weggewischt, so zeigt das Blatt beim Besprühen keine Ladung mehr. Anderseits läßt sich auf künstlichem Wege die elektrostatische Eigenschaft eines solchen Blattes wieder herstellen. Man besprüht das Blatt mit einer Lösung von Wachs in Benzin und wartet bis die Lösung auf der Blattfläche eingetrocknet ist. Eine hierauf folgende Behandlung mit dem Zerstäuber bewirkt wieder die negative Ladung des Blattes, wenn auch nicht in so hohem Grade. So können Blätter von Pflanzen, die keinen elektrostatischen Effekt zeigen, wie die Blätter von Linden und Obstbäumen durch genannte Behandlung elektrostatische Eigenschaften erlangen. Auch getrocknete Blätter zeigen nach Jahren noch die erwähnte Eigenschaft, dagegen läßt sich bei jungen Blättern eine geringere Wirkung erkennen.

Bei den Süß- und Sauergräsern ist die Ablagerung von Kieselsäure auf der Blattfläche die Ursache der Elektrizitätserregung; bei den Kleearten veranlaßt wohl die Oxalsäure, welche die oberen Blattschichten durchsetzt, die Möglichkeit der Elektrisierung.

Das Merkwürdige an der Sache ist, daß es auf unserem Planeten keine Pflanze geben kann, welche beim Besprühen mit Wasser positiv würde. Das Wasser hat nämlich unter allen bis jetzt untersuchten Stoffen die größte Dielektrizitätskonstante, etwa 80 bei 18^0 C. Sie wächst mit sinkender Temperatur und erreicht bei 0^0 den Wert 88[1]).

Nach den Versuchen von A. Coehn[2]) sind die elektrischen Doppelschichten an der Berührungsfläche dielektrischer Körper stets von der Differenz der Dielektrizitätskonstanten der beiden Körper abhängig und zwar so, daß die positive Ladung stets auf Seite der größeren Dielektrizitskonstante sich befindet.

Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn dem Versuchswasser einige Körnchen Kochsalz (*NaCl*) zugesetzt werden, die Wirkung ist nun eine gegenteilige; Blätter mit solch angesäuertem Wasser besprüht, zeigen nunmehr positive Ladung, aber auch nur von solchen Pflanzen, welche beim Besprühen mit gewöhnlichem Wasser (Leitungswasser, Regenwasser) negativ werden. Die Konzentration dieser Lösung kann man so abstufen, daß die damit besprühten Blätter bald positive, bald negative Ladung annehmen, auch wohl völlig neutral bleiben.

Ein Versuch, der direkt zeigt, daß durch mechanischen Druck auf das Blatt einer Pflanze elektromotorische Kraft (EMK) entsteht, ist folgender:

Auf die blanke (also nicht gefirnißte) Kollektorplatte eines Elektroskops nach Grimsehl[3]) lege man das Blatt einer Pflanze, die beim Besprühen mit Wasser negativ-elektrisch wird, setze die Kondensatorplatte *b* darauf, berühre sie mit dem Finger und hebe nun die berührte Kondensatorplatte ab; das Elektroskop zeigt

1) C. W. Lutz, Zeitschrift für den physikalischen u. chemischen Unterricht **20**, 234, 1907.

1) Winkelmann, Handbuch der Physik. 2. Aufl. Bd. IV, 1.

2) Dressel, Lehrbuch der Physik, S. 444 (1905).

3) Physik. Zeitschr. **3**, 569, 1902.

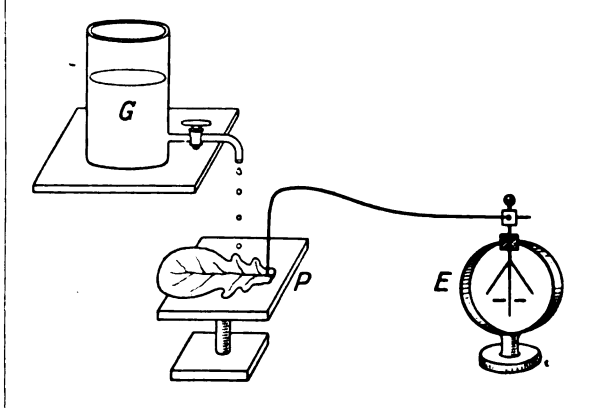


einen Ausschlag von 1—2 Teilstrichen, die Ladung ist wieder negativ. Die Kondensatorplatte wird vor dem Aufsetzen auf das Pflanzenblatt wieder berührt, um die auf ihr vorhandene positive Ladung zu entfernen, welche die Wirkung des Versuches beeinträchtigen würde. Hebt man nun wieder ab, ohne die noch aufliegende Platte zu berühren, so ergibt sich ein stärkerer Ausschlag, etwa 3—4 Teilstriche. Nach etwa 6—7 Abhüben der oberen Platte zeigt das Instrument eine Spannung von 300—400 Volt. Das Pflanzenblatt lag mit der Unterseite auf der Kollektorplatte. Ändert man den Versuch dahin ab, daß man das Pflanzenblatt mit der Oberseite auf die Kollektorplatte legt und wiederholt das angegebene Verfahren, so gibt das Elektroskop ebenfalls negative Ladung an, jedoch im weit geringeren Maße. Das Blatt war einer gewöhnlichen Kohlrabipflanze (Brassia gongyloides) entnommen. Wischt man von der Oberseite eines solchen Blattes die reifartige Wachsschicht weg und legt es mit der Unterseite auf die Kollektorplatte, setzt die ebenfalls nicht gefirnißte Kondensatorplatte darauf, berührt diese mit dem Finger und hebt ab, so gewinnt man nur eine ganz schwache Ladung, kaum 1 Teilstrich. Die ganze Manipulation hat Ähnlichkeit mit jener beim Elektrophor, bei welchem vor jedem Abhub der Deckel berührt werden muß. Hier wird der Deckel (Kondensatorplatte) nur vor dem ersten Abhub berührt, dann jedesmal nach dem Abhub.

Um den Vorgang zu erklären, kann man nach P. Lenard[1]) eine elektrische Doppelschicht annehmen, die molekülaren Abstand von der Blattfläche hat, und zwar so, daß die obere Schicht nur positive Ionen, die untere nur negative Ionen enthält. Beide Schichten sind durch eine isolierende Membran getrennt, die eine Vereinigung der beiden Elektrizitäten verhindert. Durch Aufsetzen der Kondensatorplatte wird der Abstand zwischen Platte und positiver Ionenschicht so gering, daß positive Ionen nach der Platte wandern, die dann durch Berühren mit dem Finger abgeleitet werden. Bei jedesmaligem Auflegen der neutralen Kondensatorplatte wird die Blattfläche mehr geebnet, die positive Ionenschicht tritt näher an die aufgelegte Platte heran, es gelangen mehr positive Ionen an die Metallplatte, die Wirkung wird größer, das Aluminiumblättchen rückt um 3—4 Teilstriche von der früheren Lage ab. Anstatt die Kondensatorplatte jedesmal mit dem Finger zu berühren, kann man die auf derselben befindliche positive Elektrizität einem zweiten Elektroskop von gleicher Kapazität und Empfindlichkeit mitteilen, um zu zeigen, daß beide Elektrizitäten, wie es sein muß, in gleicher Menge auftreten.

1) Wasserfallelektrizität. Ann. d. Phys. 47, 463. 1915.

Welche Wirkungen rufen nun Regentropfen hervor, die auf solche Pflanzenblätter niederfallen? Diese Frage soll wieder der Versuch entscheiden. Wir lassen aus einem Gefäß G Wassertropfen auf ein Rapsblatt (Brassica rapa) herabfallen, das sich auf isolierender Unterlage, Paraffinblock P befindet und durch einen Draht mit dem Elektrometer E in leitende Verbindung gebracht ist. In kurzer Zeit (etwa 30 Sek.)



zeigt das Elektrometer eine negative Ladung von 400—500 Volt, wobei die Fallhöhe nur 1 m und die hierdurch bedingte Endgeschwindigkeit 4,4 m betrug. Beachtet man nun, daß als höchste Endgeschwindigkeit der Regentropfen 8 m/sec gefunden wurde, so wird man wohl auf eine ziemlich große Elektrizitätsmenge schließen dürfen, die durch Regen den Pflanzen und damit der Erde zugeführt wird.

Es drängt sich nun die Frage auf, kann durch atmosphärische Niederschläge der Elektrizitätshaushalt der Erde teilweise gedeckt werden? Diese Frage ist unbedingt im bejahenden Sinne zu beantworten. Bedenkt man nämlich, daß die ganze Welt der Süß- und Sauergräser, dazu noch Zuckerrohr- und Bambusgewächse der tropischen Zone, sämtliche Kohl-, Klee- und Wickenarten durch Regen negative Ladung bekommen, so kann man wohl begreifen, daß hierdurch die Erde eine große Menge negativer Elektrizität erhält.

Dagegen läßt sich allerdings ein Einwand erheben. Beim Aufprallen der Regentropfen auf die Blattfläche werden Blatt und damit Pflanze und Erde negativ geladen. Da nun die Regentropfen beim Aufprall positiv elektrisch werden, so müßte sich durch das der Erde zufließende positive Regenwasser ein Ausgleich mit der negativen Elektrizität der Erde ergeben. Dem ist aber nicht so, denn beim Auffallen der Regentropfen auf die Blattfläche zerspritzen

diese und geben dabei einen Teil ihrer positiven Ladung an die Luft ab. So bleibt also immer noch ein beträchtlicher Überschuß an negativer Ladung für die Erde übrig. Dies läßt sich auch durch Versuche im kleinen bestätigen.

Man darf also wohl annehmen, daß die negative Elektrizität der Erde teilweise von der Pflanzenwelt herrührt, veranlaßt durch atmosphärische Niederschläge. Bisher wurden allerdings die radioaktiven Ausstrahlungen an der Erdoberfläche zur Erklärung der Regeneration der negativen Erdladung herangezogen, aber von den meisten Forschern auf diesem Gebiete als nicht genügend und ausreichend für den Bedarf der Erde gefunden.

Die verdienstvollen Forscher Elster und Geitel suchen durch den Vorgang der Ionen-Adsorption die negative Erdladung zu erklären, der wohl nur einen kleinen Teil des notwendigen Bedarfs decken dürfte. Linß betrachtet die Luft als Leiter und nimmt an, daß auch die negative Erdelektrizität einen steten Verlust erleidet, und zwar so, daß sie sich in etwa 2 Stunden vollständig entladen würde, wenn nicht ein ständiger Zufluß neuer Ladung stattfände. Auch atmosphärische Niederschläge wie Regen und Schnee können elektrische Ladungen zur Erde führen. So haben die schon genannten Forscher Elster und Geitel, dann Gerdien einen Überschuß negativer Niederschlagsladung gefunden, Weiß und Köhler wiesen positive Ladungen nach und ebenso fand G. C. Simpson in Indien einen positiven Ladungsüberschuß.

Noch mag erwähnt werden, daß nach Chree das Potentialgefälle zwischen Erde und Atmosphäre einen Einfluß auf die Entwicklung der Pflanzen habe und auch der bekannte Physiker O. Lodge meint, daß das schnelle Wachstum der Pflanzen in arktischen Ländern auf der Wirkung der Elektrizität beruhe.

Bamberg, im Mai 1926.

(Eingegangen 14. Mai 1926.)

Über einige experimentelle Beweise für die Veränderlichkeit der Wellenlänge des Natriumlichtes.

Von K. K. Tandan.

In einer Abhandlung über die Wellengeschwindigkeit längs Faradayscher Kraftlinien[1]) hat Satyendra Ray theoretisch festgestellt, daß die Lichtgeschwindigkeit von der Amplitude nicht unabhängig sein kann, und daß, wenn alle Lichtwellen sich mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzen, die Wellen für jede Schwingungszahl geometrisch „ähnlich" sein müssen. Ferner hat Ray gezeigt, daß in einem „Dispersionsmedium" verschiedene Wellenlängen mit verschiedenen Geschwindigkeiten sich fortpflanzen, weil die Unveränderlichkeit der Werte von a/λ für solche Dispersionsmedien nicht gültig ist (a bezeichnet hier die Amplitude).

Sein Beweis beruht auf den von Maxwell und J. J. Thomson gefundenen Ausdrücken für Spannung und Masse pro Längeneinheit der Kraftlinien, und sein Resultat ist entgegengesetzt der gewöhnlichen Annahme, daß Lichtgeschwindigkeit eine Konstante ist.

In der Juli-Nummer des „Journal of Scientific Instruments" hat Satyendra Ray auf einige Fehler in der Bestimmung der Wellenlänge mit dem Fresnelschen Biprisma hingewiesen. Die mit einer Anzahl von älteren Studenten erhaltenen Resultate waren alle zu hoch. Die Möglichkeit einer einfach geometrisch-optischen Erklärung bleibt nicht ausgeschlossen, und daher wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, einen Mechanismus einzufügen, um dem Biprisma eine Rotationsbewegung um eine vertikale Achse zu geben. Dieser Mechanismus wurde angebracht an einer 25 Jahre alten optischen Bank von Prof. Dr. A. W. Ward in der Werkstatt des Canning College.

In seiner Abhandlung aber hat Ray gleichwohl auf „irgendwelche andere unbekannte Ursache" für diese zu hohen Werte von λ hingewiesen. Die Versuche sind eben jetzt beendet. Die geometrisch-optische Erklärung hat sich als unhaltbar erwiesen.

Im März 1925 fand Rajendra N. Bhar, daß in dem Michelsonschen Interferometerversuch, wenn man die Salzlösung in die Flamme tropfen läßt, eine merkwürdige Veränderung der Sichtbarkeit stattfindet und gleichzeitig eine Verschiebung der Fransen, was eine Veränderung der Wellenlänge bedeutet.

Nach einer Anregung von Satyendra Ray habe ich diese Verschiebung auch mit dem Beugungsgitter untersucht. Die Interferenzbilder der Na-Linien wurden beobachtet, und darauf tropfte ich Salzlösung in die Flamme. Eine deutliche Verschiebung von nicht weniger als 3 Å.-E. wurde erhalten. Die Verschiebung findet in der Richtung gegen das direkte Reflexionsbild statt, d. h. in der Richtung der größeren Wellenlängen. Sie kommt plötzlich beim Eintropfen, verschwindet aber nach dem Eintropfen erst allmählich mit der Zeit.

---

1) Zeitschr. f. Phys. 8, 112, 1922.

Der von Rajendra N. Bhar mit dem Michelsonschen Interferometer erhaltene Effekt wurde bestätigt.

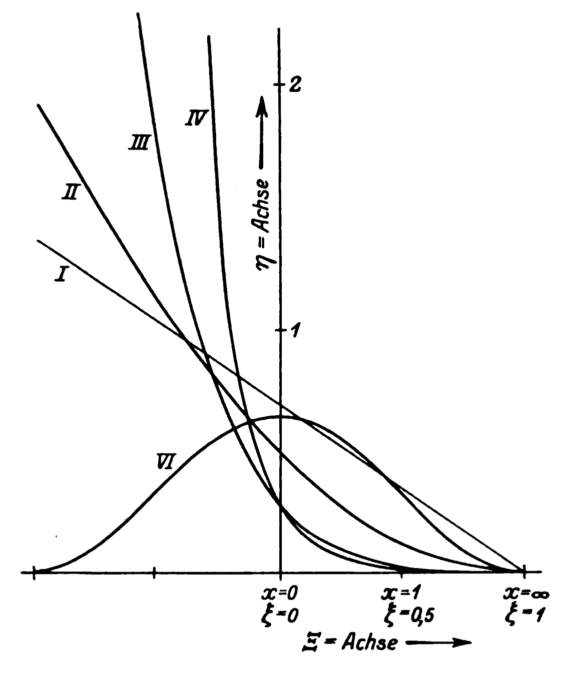
Colvin, Taluqdar's School, 3. Sept. 1925.

(Eingegangen 13. April 1926.)

Nachtrag zu dem Artikel[1]): Graphische Darstellung und Integration von ins Unendliche laufenden Kurven.

Von G. Kull.

Es kann von Interesse sein, zu untersuchen, was sich ergibt, wenn man die in den verzerrten Liniennetzen sich ergebenden Kurvenzüge auf ein natürliches Liniennetz bezieht. Dies geschieht in der Weise, daß man an die Ξ-Achse nicht



die durch die x-Stücke, vielmehr die durch die ξ-Stücke bestimmte Bezifferung anschreibt — während auf der vertikalen Achse, η-Achse, eine natürliche Skala aufgetragen wird, — und zugleich in den Kurvengleichungen, z. B. (I) $\eta = (\ln 2) \cdot 2^{-x}$ (siehe S. 318), ξ für x substituiert. Für die Skala A, S. 318, z. B. besteht zwischen den Abszissenstücken ξ der verzerrten und den Abszissenstücken x der natürlichen Skala die Beziehung:

$$\xi = \ln 2 \int_0^x 2^{-x} dx = -2^{-x}\Big)_0^x = 1 - 2^{-x};$$

also: $2^{-x} = 1 - \xi$. Setzt man diesen Ausdruck in obige Gleichung (I) ein, so ergibt sich:

$$\eta = (\ln 2) \cdot 2^{-x} = (\ln 2) \cdot (1 - \xi),$$

d. h. also die Gleichung einer schrägen Geraden. Für die Kurvengleichungen (II), (III), (IV), S. 319 und (VI), S. 321 erhält man, indem man die in den verzerrten Liniennetzen sich ergebenden Kurvenzüge auf ein natürliches Liniennetz bezieht, in ähnlicher Weise wie oben:

$$\left.\begin{aligned} &(\mathrm{II}') \quad \eta = (\xi - 1)^2, \\ &(\mathrm{III}') \quad \eta = 2{,}89 \cdot (1 - \xi)^{4,46}, \\ &(\mathrm{IV}') \quad \eta = 15{,}02 \cdot (1 - \xi)^{7,66}, \end{aligned}\right\} \text{Parabeln.}$$

$$(\mathrm{VI}') \quad \eta = \frac{2}{\pi} \cdot \cos^2\left(\frac{\pi}{2}\xi\right).$$

In das Liniennetz der beigegebenen Figur sind die 5 Kurven eingetragen, mit verschiedenen Ordinatenmaßstäben (1 : 1, 1 : 2, 1 : 10, 1 : 50, 1 : 1).

Zu gleichen ξ-Stücken (die in natürlichem Maßstab aufgetragen sind) gehören für jede der 5 Kurven wieder andere x-Stücke, nur an den in der Figur mit Bezifferung versehenen Stellen sind die x-Stücke für alle 5 Kurven gleich groß.

Die $\cos^2$-Linie nach Ausdruck (VI') ist schon in der Fig. 6, S. 322 (ausgezogen), gezeigt.

1) Physik. Zeitschr. **27**, 316, 1926.

(Eingegangen 22. Juni 1926.)

Nachtrag zu meiner Arbeit „Zur Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit".

Von Otto Redlich.

In den obigen Aufsatz[1]) hat sich ein Rechenfehler eingeschlichen; in den Formeln auf Seite 204 soll es statt a_k und a durchwegs heißen $^3/_2\, a_k$ bzw. $^3/_2\, a$. Des weiteren sei bemerkt, daß von den beiden auf Seite 203 erörterten Alternativen betreffend die für die Ionendichte einzuführende Funktion die in Anmerkung 1 der genannten Seite besprochene Annahme die zutreffende ist, wie aus einer andersartigen Überlegung hervorgeht; hierauf sowie auf die dadurch bedingten Änderungen in den bezüglichen Gleichungen gedenke ich bei andrer Gelegenheit zurückzukommen.

1) Physik. Zeitschr. **26**, 199, 1925.

Wien, Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 6. Juli 1926.)

BESPRECHUNGEN.

F. G. C. Müller, Technik des physikalischen Unterrichts nebst Einführung in die Chemie. Gr.-8⁰. XIII u. 407 S. m. 247 Abbildungen. 2., verbesserte u. vermehrte Auflage. Berlin, Otto Salle. 1926. Geh. M. 10.—.

Das Erscheinen der Neuauflage dieses Werkes befriedigt ein Bedürfnis. Denn im Gegensatz zu anderen Experimentierbüchern ist das vorliegende grundsätzlich für die Praxis des Unterrichts an höheren Lehranstalten geschrieben und vermag vor allem jenem Lehrer außerordentlich viel zu bieten, der mit bescheidenen Mitteln rechnen muß und — sei's dieserhalb, sei's außerdem — sich selbst in der Werkstatt betätigt. Die Schülerübungen bleiben außer Betracht, dem Demonstrationsunterricht gilt's im wesentlichen; aber obwohl der Verfasser mit allem Nachdruck die sinnfälligsten Wirkungen physikalischer Vorgänge als eindruckvollstes Mittel empfiehlt um jene Vorgänge dem Hörer in ihrer vollen Bedeutung nahezubringen, was ja an sich nur zu leicht zu spielerischem Verweilen im beschreibenden Stadium führen könnte, so legt er doch das Hauptgewicht auf eine sorgfältige Grundlegung der physikalischen Begriffe — durch eine wohldurchdachte und gesiebte Reihenfolge von vorbereitenden Experimenten — und vor allem auf eine gewissenhafte Herausarbeitung der quantitativen Naturgesetze auf Grund zuverlässiger, messender Versuche. Und hier muß man dem hochverdienten Schulmann Dank wissen für sein unablässiges Bemühen um Versuchsanordnungen, welche mit möglichst wenig Aufwand begrifflicher und technischer Art eine für die Schule hinreichende Genauigkeit erlauben und außerdem Rücksicht auf die Knappheit der zur Verfügung stehenden Zeit nehmen. Als wichtigste Beispiele seien herausgegriffen der Reifenapparat zur Ableitung der Newtonschen Bewegungsgesetze und der Pendeldynmesser mit seiner Verwendung zu einer statischen absoluten Magnetometrie. Auf das mit der Radiotechnik unmittelbar Zusammenhängende verzichtet das Buch mit Recht, die hier anderwärts genug zu finden ist. Wenngleich übrigens die augenblicklich besonders in der Entwicklung begriffenen Gebiete der Physik naturgemäß nur kurz behandelt sind, so ist es doch kennzeichnend für die Lebendigkeit des Verfassers dem Werden seiner Wissenschaft gegenüber, deren „phänomenologische" Epoche schulgerecht zu machen er ein Leben lang mitgeholfen hat, wenn er mit Nachdruck der Lehrkunst die Aufgabe zuweist (S. 274), die Beobachtungen im Sinne der modernen Theorien vom Aufbau der Materie, von der Natur der Elektrizität und der Strahlung dem Verständnis nahezubringen. Seine ernsthafte philosophische Klarheit zeigt sich in der Bestimmtheit, mit der er (so S. 31) den letzten Endes irrationalen Charakter der Naturgesetze und Naturbegriffe betont.

E. Nies.

R. Zsigmondy, Kolloidchemie. Ein Lehrbuch. 5. Auflage. I. allgemeiner Teil. Gr.-8⁰. XII u. 246 S. m. 7 Taf. u. 34 Fig. Leipzig, Verlag von Otto Spamer. 1925. M. 11.—, geb. M. 13.50.

Von dem Lehrbuch ist zunächst der I. allgemeine Teil in völlig umgearbeiteter Auflage neu erschienen. Da die 3. Auflage in dieser Zeitschrift (**22**, 519, 1921) eingehend besprochen wurde, braucht hier nur auf Änderungen und Neuerungen aufmerksam gemacht zu werden. Eine Neueinteilung in Strukturlehre, Grenzflächenerscheinungen, kinetische und elektrische Grundlagen, elektrische Eigenschaften unter chemischen und physikalischen Gesichtspunkten, Membrangleichgewichte, Viskosität, Wärmetönung, Reaktionen der Kolloidteilchen hielt der Verfasser für angebracht. Er hat damit eine ausgezeichnete und übersichtliche Darstellungsweise erreicht. Alle Gebiete sind dem Stande der Forschungen entsprechend umgearbeitet und teilweise stark erweitert. Neu hinzugekommen ist fast das ganze Kapitel über Grenzflächenerscheinungen, wie z. B. die Arbeiten von Langmuir über die Schichten von molekularen Dicken und die Lagerung von Molekülen in Ölhäutchen oder die von Tammann über chemische Reaktionen auf Oberflächen, die für die Kolloidchemie von Bedeutung sind. Wesentliche Neuerungen enthält ebenfalls das Kapitel über die elektrischen Eigenschaften, wo unter anderem die interessanten Untersuchungen von Wintgen über die Zusammensetzung der „Mizellen" und die von Fajans über Ionenadsorption abgehandelt werden.

Das Buch wendet sich in erster Linie an Chemiker, und deshalb sind nach Möglichkeit da, wo chemische Reaktionen zu erwarten waren, diese in den Vordergrund der Betrachtung gestellt worden. Da aber sehr viele Erscheinungen der Kolloide nicht auf Grund chemischer Reaktionen, oder nur mit Hilfe von willkürlichen Hypothesen, zu erklären sind, so wird auch, wie schon aus den Kapitelüberschriften hervorgeht, die physikalische Seite stark berücksichtigt. Das Werk ist deshalb so wertvoll, weil Zsigmondy scharf zu trennen versteht zwischen feststehenden Tatsachen und Theorien einerseits und Eintagshypothesen, die gerade in der Kolloidchemie in starkem Maße auftreten, andererseits.

Für jeden, auch für den Physiker, der sich mit Kolloidfragen zu beschäftigen hat, ist das Lehrbuch unentbehrlich geworden.

Wilhelm Jander.

R. Zsigmondy u. P. A. Thiessen, Das kolloide Gold. Bd. 1 der Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, herausgegeben von R. Zsigmondy. Gr.-8⁰. X u. 219 S. m. 11 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1925. M. 11,70. geb. M. 14.—.

Im ersten Band der Kolloidforschung in Einzeldarstellungen sind in ausführlicher Weise die Darstellungsverfahren, die physikalischen und chemischen Eigenschaften, das kolloidchemische Verhalten und die Struktur des kolloiden Goldes behandelt worden. Die Erforschung des kolloiden Goldes hat stets befruchtend auf die ganze Kolloidchemie und Kolloidphysik gewirkt, da hier die Verhältnisse, durch die Natur des Goldes hervorgerufen, am übersichtlichsten und einfachsten liegen. Es ist deshalb zu begrüßen, daß Zsigmondy und Thiessen es übernommen haben, die Forschungsergebnisse zusammenfassend darzustellen. Es wurde darauf geachtet, daß nur gut gesicherte Verfahren und Theorien aufgenommen wurden.

Das Buch kann dem, der sich mit Kolloiden zu befassen hat, nur empfohlen werden.

Wilhelm Jander.



E. Lamla, Grundriß der Physik für Naturwissenschaftler, Mediziner und Pharmazenten. Gr.-8°. VI u. 318 S. m. 250 Abbildungen. Zugleich 5., völlig neubearbeitete Auflage der „Schule der Pharmazie. Physikalischer Teil". Berlin, J. Springer. 1925. Geb. M. 12.—.

Das wesentlichste Merkmal des Buches ist schärfste Konzentration bei erstaunlicher Fülle des Stoffes. Die notgedrungene Folge ist freilich die Unmöglichkeit eines lückenlos systematischen, wie die eines zwanglos methodischen Aufbaus. Die nur unter größerem Aufwand an theoretischem und experimentellem Material zu begründenden Naturgesetze und Theorien werden daher nur berichtsweise gebracht, die atomistischen Theorien der Materie und der Elektrizität sind jeweils apodiktisch vorangestellt und dann, soweit das möglich ist, im weiteren Verlauf als berechtigt erwiesen. Diesem Zwecke dient bei der Wärmelehre die ausführliche Behandlung der kinetischen Gastheorie und verwandter physikalisch-chemischer Gebiete, während ein Schlußkapitel „Mechanische und elektrische Eigenschaften der Atome und Elektronen" in gedrängter Form über die neuesten Forschungsergebnisse berichtet. Der Stil des Buches ist ausgezeichnet, und trotz beträchtlicher Höhe im Begrifflichen, die auch mathematische Formulierung nicht scheut, meist sehr anschaulich und faßlich. Interessant wird die Darstellung ferner durch Besprechung moderner technischer Errungenschaften und ihrer wirtschaftlichen Bedeutung und durch zahlreiche Angaben über die Spitzenleistungen neuester Forschungsmethoden.

Am Schluß des Buches findet sich eine Anzahl von Konstantentabellen — auch Atomkonstanten sind aufgenommen — und eine Zusammenstellung der praktischen Maßeinheiten. Die Ausstattung des Buches ist mustergültig, der Druck sehr übersichtlich, die Figuren größtenteils ausgezeichnet. E. Nies.

H. Reiher, Wärmeübergang von strömender Luft an Rohre und Röhrenbündel im Kreuzstrom. Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. Heft 269, 1925. Gr.-8°. II u. 80 Seiten mit 55 Abbildungen. Berlin, VDI-Verlag. M. 12.—.

Nach einem einleitenden Kapitel über die Theorie der Wärmeabgabe fester Körper an Flüssigkeiten im Anschluß an W. Nusselt, wird zunächst der Wärmeübergang an einem Einzelrohr im Kreuzstrom (senkrecht zur Rohrachse) untersucht, nachdem die einzelnen Fehlerquellen eingehend diskutiert sind. Leider sind die von H. Latzko aufgestellten Überlegungen hinsichtlich der Versuchsanordnung vielleicht nicht so berücksichtigt, wie es wünschenswert gewesen wäre. Die darauf folgenden technisch wichtigen Versuche über Röhrenbündel mit verschiedener Rohrstellung sind bisher wohl keiner so eingehenden phys. Diskussion unterzogen worden. Ein Vergleich mit den Arbeiten anderer Autoren, bei denen leider Thomas nicht erwähnt ist, und ein Ausblick auf weitere Untersuchungen schließen das Buch. Im ganzen kann dieses als eine nötige Ergänzung und willkommene Bereicherung der Fachliteratur nur begrüßt werden. J. Schmekel.

Berichtigung.

In dem Artikel von G. Kull, „Graphische Darstellung und Integration von ins Unendliche laufenden Kurven" in Heft 10 dieses Jahrganges muß es auf Seite 323, 1. Spalte, Zeile 4 von oben statt Fig. 7a u. b, Fig. 7a u. d heißen. Ferner sind auf Seite 324 die Figuren 8 und 9 vertauscht worden.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Berlin Dr. J. Engl für Physik, an der Universität Wien Dr. Richard Seka für organische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität München Dr. Richard Kuhn zum ord. Professor der Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, der a. o. Professor an der Universität Jena Dr. Gustav F. Hüttig zum ord. Professor für anorganische und analytische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag, Dr. William Brunner zum Professor für Astronomie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor der Astronomie an der Universität Göttingen Geh. Regierungsrat Dr. Johannes Hartmann.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Max Planck.

Gestorben: Der ord. Professor für Experimental- und Agrikulturchemie an der Hochschule für Bodenkultur in Wien Dr. Cäsar Pomeranz, der frühere ord. Professor der Physik an der Universität Bern Dr. Aimé Forster, der Professor der Experimentalphysik an der Universität Lausanne Constant Dutoit, der frühere ord. Professor der technischen Chemie insbesondere der Farbstoffchemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich Dr. Robert Gnehm, der frühere ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Wien Hofrat Dr. Ernst Lecher, der a. o. Professor für Photographie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich Dr. Johann Barbieri, der a. o. Professor der anorganischen Chemie an der Brown Universität in Providence H. F. Davison.

Angebote.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 16. Ausgegeben am 15. August 1926. No. 716. Printed in Germany. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Zusammenfassende Berichte:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Eingegangene Bücher.

(Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht besprochener Bücher erfolgt in keinem Falle.)

Ambronn, R., Methoden der angewandten Geophysik. (Wissenschaftl. Forschungsberichte; naturwiss. Reihe Bd. XV.) 8⁰. XII u. 258 S. Mit 84 Abb. Dresden, Th. Steinkopff. 1926. M. 15.—, geb. M. 16.50.

Born, M., Probleme der Atomdynamik. 8⁰. VIII u. 183 S. Mit 42 Abb. u. 1 Tafel. Berlin, J. Springer. 1926. M. 10.50, geb. M. 12.—.

Chwolson, O. D., Lehrbuch der Physik. I. Bd., 1. Teil. Mechanik und Meßmethoden durchgesehen von G. Schmidt. 3. Aufl. 8⁰. X u. 401 S. Mit 188 Fig. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1926. M. 15.—, geb. M. 17.50.

Couffon, R., Transport de l'Electricité. (Collection Armand Colin No. 75.) 8⁰. 219 S. Mit 45 Fig. Paris, Libr. Armand Colin. 1926. Franz. Frank. 8.40, geb. franz. Frank. 10.20.

Freundlich, H., Fortschritte der Kolloidchemie. 8⁰. IV u. 109 S. Mit 47 Abb. u. 20 Tabellen. Dresden, Th. Steinkopff. 1926. M. 5.50.

Fürth, R., J. H. Jeans dynamische Theorie der Gase. Nach der 4. engl. Aufl. übersetzt. 8⁰. VII u. 614 S. Mit 28 Abb. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, A.-G. 1926. M. 35.—, geb. M. 38.—.

Gutenberg, B., Lehrbuch der Geophysik. Lfg. I, Bg. 1—2. Gr.-8⁰. 176 S. Mit 52 Abb. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1926. M. 9.75.

Hahn, O., Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde. 8⁰. V u. 64 S. Mit 3 Abb. Berlin, J. Springer. 1926. M. 3.—.

Hartmann, L., Sind Naturgesetze veränderlich? 8⁰. 89 S. Halle a. S., M. Niemeyer. 1926. M. 3.50.

Höber, R., Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 6. neubearbeitete Aufl. 8⁰. XVI u. 955 S. Leipzig, W. Engelmann. 1926. M. 39.—, geb. M. 42.—.

Jahresbericht IV der Chemisch-techn. Reichsanstalt 1924/25. 8⁰. IX u. 242 S. Mit 84 Fig. Leipzig, Verlag Chemie G. m. b. H. M. 10.—.

Kayser, H., Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente. 8⁰. VII u. 198 S. Berlin, J. Springer. 1926. Geb. M. 24.—.

Klein, F., Vorlesungen über höhere Geometrie. Bearb. und herausgeg. von W. Blaschke. (Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen Bd. XXII.) 3. Aufl. 8⁰. VIII u. 405 S. Mit 101 Abb. Berlin, J. Springer. 1926. M. 24.—, geb. M. 25.20.

Lorenz, H., Lehrbuch der Technischen Physik. Bd. I. Technische Mechanik starrer Gebilde. 2. Teil. 2., vollständig neubearb. Aufl. 8⁰. VIII u. 294 S. Mit 144 Textabb. Berlin, J. Springer. 1926. Geb. M. 21.—.

Mihály, D. v., Das elektrische Fernsehen und das Telehor. 2., durch einen Nachtrag erw. Ausg. 8⁰. 196 S. Mit 112 Textfig. Berlin, M. Krayn. 1926.

Rüdenberg, R., Elektrische Schaltvorgänge. 2. Aufl. 8⁰. VIII u. 510 S. Mit 477 Abb. u. 1 Tafel. Berlin, J. Springer. 1926. Geb. M. 24.—.

Structure et Activité chimiques. 8⁰. XIV u. 672 S. Paris. Gauthier-Villars & Cie. 1926. Franz. Frank. 80.—.

Walsh, J. W. T., Photometry. 8⁰. XXVII u. 505 S. Mit Figuren. London, Constable & Company Ltd. 1926. Geb. £ 40.—.

Weiss, P. u. G. Foëx, Le Magnétisme. (Collection Armand Colin No. 71.) 8⁰. VIII u. 215 S. Mit 69 Fig. Paris, Libr. Armand Colin. 1926. Franz. Frank. 8.40, geb. franz. Frank. 10.20.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 16. | 15. August 1926. | 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 18 am 5. September 1926.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Einheitlichkeit des Zerfalls und die Halbwertszeit des Mesothor 2.

Von Otto Hahn u. Otto Erbacher.

1. Die Nichtexistenz eines aus Mesothor 2 entstehenden radioaktiven Ekacäsiums.

In einem Beitrag „Zur Frage nach der Existenz des Ekacäsiums" hat der eine von uns vor kurzem über Versuche berichtet, eine radioaktive Atomart von der Ordnungzahl 87 aus starken Mesothorpräparaten abzuscheiden. Wenn nämlich das Mesothor 2 als Actiniumisotop mit der Ordnungszahl 89 außer seiner normalen β-Umwandlung zu einem minimalen Betrage auch α-Strahlen emittierte, dann würde ein radioaktives Ekacäsium entstehen. Das Ergebnis der Versuche war innerhalb weiter Grenzen negativ. Unter der Annahme, daß die mit Cäsium aus dem Mesothor abgetrennten minimalen Aktivitäten von einem Ekacäsium herrührten, wurden die maximalen Verzweigungsverhältnisse für eine Anzahl fiktiver Halbwertszeiten eines solchen Ekacäsium aus Mesothor 2 berechnet. Sie sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Fiktive Halbwertszeit des Ekacäsiums	Maximales Abzweigungsverhältnis	Maximale Gewichtsmenge pro Gramm Thorium
2 Stunden	10^{-4}	$1{,}1 \cdot 10^{-18}$
1 Tag	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$	$2{,}2 \cdot 10^{-21}$
10 Tage	$5 \cdot 10^{-9}$	$6{,}8 \cdot 10^{-21}$
100 Tage	$8 \cdot 10^{-9}$	$1{,}1 \cdot 10^{-19}$
10 Jahre	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	$7{,}5 \cdot 10^{-17}$

In Wirklichkeit rührte aber die äußerst geringe beobachtete Aktivität zum größten Teile von ThC her; die obigen Zahlen für das maximale Verzweigungsverhältnis sind also sicher noch viel zu günstig angesetzt.

Es wurde daher der Schluß gezogen, daß die Existenz eines aus Mesothor 2 (Radium- oder Thoremanation) entstehenden Ekacäsiums mit einer Halbwertszeit von einigen Stunden oder darüber als ausgeschlossen gelten kann.

In der Zwischenzeit ist von G. v. Hevesy[1]) eine Mitteilung erschienen, worin er — völlig unabhängig von unseren Versuchen — zu dem gleichen Ergebnis der Nichtexistenz eines aus Mesothor 2 entstehenden Ekacäsiums gelangt. Hevesy verfolgte die Bildung des Radiothors aus reinem Mesothor 2 durch Zählung der α-Strahlen nach der Szintillationsmethode und gelangt zu dem Schluß, daß innerhalb der Grenzen seiner Methode das Mesothor 2 keinerlei α-Strahlen emittiert. Unter Berücksichtigung dieser Grenzen kann man behaupten, daß im Mesothor, wenn überhaupt, sicher weniger als $^1/_{200\,000}$ der zerfallenden Atome α-Strahlen emittieren.

Da wir durch das Entgegenkommen der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft einige Male Gelegenheit hatten, sehr starke Mesothor-2-Präparate zu erhalten, so haben wir die Existenz eines Ekacäsiums von kurzer Halbwertszeit in noch höherem Maße ausschließen können, als es früher für ein solches längerer Halbwertszeit geschehen war[2]).

Die Ausführung der Versuche war — ganz kurz geschildert — folgendermaßen. Das Mesothor 2, gebunden an Eisenchlorid, wurde von allen radioaktiven Beimengungen soweit als irgend

1) G. v. Hevesy, Mitt. d. dän. Akademie der Wiss. (Mathem.-Physikal. Abt.) VII, 11, 1926.

2) Der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft sind wir für ihr großes Entgegenkommen zu besonderem Dank verpflichtet.



möglich, befreit. Dies geschah durch dreimalige Abtrennung der Radiumisotope Radium, Mesothor 1 und ThX, unter jedesmaliger Zugabe von 100 mg Ba-Salz; durch dreimalige Abtrennung der Blei- und Wismutisotope unter jedesmaliger Zugabe von 100 mg Bleisalz. Dann wurde die Mesothor-2-Eisenlösung (plus Spuren von $Rdth$) mit 100 mg Cäsiumnitrat versetzt, und mit karbonathaltigem Ammoniak das Eisen und das Mesothor 2 ausgefällt, das Filtrat angesäuert und nach erneuter Zugabe von 100 mg $FeCl_3$ mittels Ammoniaks die im Filtrat verbliebenen Spuren von Mesothor 2 abgetrennt. Im schwach angesäuerten Filtrat geschah die Cäsiumfällung mittels Platinchlorwasserstoffsäure. Die erste Messung des ausgewaschenen, getrockneten und mittels Chloroforms auf eine Aluminiumfolie gestrichenen Cäsiumsalzes geschah etwa eine halbe Stunde nach der Fällung des Mesothor 2.

Die erhaltenen Aktivitäten waren folgende: aus 32 mg gereinigtem Mesothor (bezogen auf die γ-Strahlen des Radiums) erhielten wir beim Cäsium eine Aktivität von $1,8 \cdot 10^{-7}$ mg (auf Radium bezogen); diese Menge war also $5,7 \cdot 10^9$ mal kleiner als die Ausgangsmenge.

Aus 24,5 mg Mesothor 2 ergab sich entsprechend $1,5 \cdot 10^{-8}$ mg beim Cäsium, also der $1,6 \cdot 10^9$te Teil, mittlere Zeit der Messung 36 Minuten nach der Abtrennung.

Im ersteren Falle rührte die Aktivität beim Cäsiumsalz zweifellos von Spuren von Mesothor 2 her; die minimale Aktivität im zweiten Falle konnte nicht sicher identifiziert werden, war aber vermutlich ebenfalls Mesothor 2. Gesetzt aber den Fall, es hätte sich um eine neue radioaktive Substanz gehandelt, dann ließe sich wieder, wie in der früheren Mitteilung, für einige fiktive Halbwertszeiten das maximale Abzweigungsverhältnis berechnen.

Für eine Halbwertszeit von 30 Min. ergäbe sich bei einer Ausbeute von 50 Proz. dieses Abzweigungsverhältnis zu $5,5 \cdot 10^{-9}$; entsprechend fänden wir für eine Halbwertszeit von 10 Min. ein maximales Abzweigungsverhältnis von $2,9 \cdot 10^{-8}$.

Die obige Tabelle ist also folgendermaßen zu vervollständigen:

Tabelle II.

Fiktive Halbwertszeit des Ekacäsiums	Maximales Abzweigungsverhältnis	Maximale Gewichtsmenge pro Gramm Thorium
10 Minuten	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-23}$
0,5 Stunden	$5,5 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-23}$
1 Tag	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-21}$
10 Tage	$5 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^{-21}$
100 Tage	$8 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-19}$
10 Jahre	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-17}$

Als gemeinsames Resultat der Versuche mit dem Mesothor und dem Mesothor 2 ist also zu folgern, daß die Existenz eines aus Mesothor 2 entstehenden Ekacäsiums mit einer Halbwertszeit von wenigen Minuten bis zu 10 Jahren mindestens innerhalb 1 : 10 Millionen als ausgeschlossen gelten kann.

2. Die Halbwertszeit des Mesothor 2.

Die Halbwertszeit des Mesothor 2 wurde kurz nach seiner Entdeckung durch den einen von uns zu 6,2 Stunden angegeben[1]).

McCoy und Viol[2]) fanden später den Wert 6,14 Stunden, und in guter Übereinstimmung mit diesen beiden Zahlen bestimmte in jüngster Zeit Yovanovitch[3]) die Halbwertszeit zu 6,18 Stunden. Dagegen weicht ein ebenfalls vor kurzem angegebener Wert von Widdowson und Russell[4]) um mehr als 3 Proz. von den obigen Befunden ab. Widdowson und Russell finden nämlich nur 5,95 Stunden und halten diesen Wert für richtiger als den bisher angenommenen.

Da der Wert von Widdowson und Russell in einige neuere Hand- und Lehrbücher übergegangen ist, er uns aber zweifelhaft erschien, so benutzten wir die Gelegenheit der Herstellung sehr reiner Mesothor-2-Präparate bei den oben beschriebenen Versuchen auch dazu, eine Neubestimmung der Halbwertszeit des Mesothor 2 vorzunehmen.

Die Reinigung der Präparate geschah in der gleichen Weise, wie oben angegeben; nur wurde nach der Abtrennung der Radium-, Blei- und Wismutisotope auch noch eine zweimalige Radiothortrennung — nach Zugabe von Zirkon mittels Ammoniumthiosulfats — durchgeführt. Dank der verfügbaren starken Aktivitäten konnten die Messungen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden.

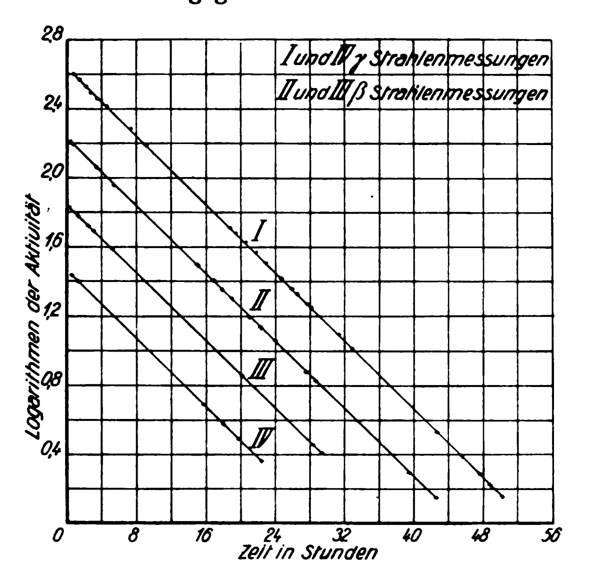
So wurde z. B. ein Präparat, das zu Beginn der Messungen 33 mg Ra-Element entsprach, 50 Stunden lang in einem γ-Elektroskop gemessen, wobei durch zeitweises Näherstellen immer eine günstige Meßdauer eingehalten werden konnte.

Außer den γ-Strahlenmessungen wurden auch β-Strahlenmessungen vorgenommen, wiederum unter geeignetem Näherbringen des Präparates an das Elektroskop. Bei den β-Strahlenmessungen waren die Substanzen durch dünne lochfreie Aluminiumfolien luftdicht abgeschlossen, um zu verhindern, daß die beim Zerfall des Mesothors

1) Otto Hahn, Physik. Zeitschr. **9**, 246, 1908.
2) N. H. McCoy u. C. H. Viol, Phil. Mag. (6) **25**, 333, 1913.
3) K. Yovanovitch, Journ. de Chim. phys. **23**, 1, 1926.
4) W. P. Widdowson u. A. S. Russell, Phil. Mag. **49**, 137, 1925.

allmählich spurenweise auftretende Thoremanation etwa durch kleine Löcher in das Innere des Elektroskops gelangen könnte.

Die Resultate sind in der Figur in einigen Kurven wiedergegeben.



Als Halbwertszeiten ergeben sich die Werte

I.	6,10	Stunden
II.	6,15	„
III.	6,15	„
IV.	6,11	„
im Mittel	6,13	Stunden.

Die Messungen der γ-Strahlen einerseits, der β-Strahlen andererseits stimmen unter sich vorzüglich überein, weichen aber gegenseitig um knapp 1 Proz. voneinander ab. Es ist kaum anzunehmen, daß dieser kleine Unterschied zwischen den γ- und den β-Strahlenwerten eine reelle Bedeutung hat.

Als Mittelwert der vier Bestimmungen erhalten wir danach für die Halbwertszeit des Mesothor 2 6,13 Stunden, — die Zerfallskonstante λ ist 0,113 Stunden^{-1}. Die Zahlen sind in guter Übereinstimmung mit den früheren Befunden.

Der neuerdings in Lehrbücher übergegangene Wert von 5,95 Stunden ist also sicher zu niedrig.

Zusammenfassung.

1. Die Existenz eines aus Mesothor 2 entstehenden Ekacäsiums erscheint, mindestens innerhalb 1 : 10 Millionen als ausgeschlossen.
2. Die Halbwertszeit des Mesothor 2 ist 6,13 Stunden.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.

(Eingegangen 8. Juli 1926.)

Die kritische Stromgeschwindigkeit im Kreisrohr.

Von H. Lorenz.

In meiner Arbeit „Das Turbulenzproblem für das gerade Kreisrohr“[1]) erscheint die kritische Geschwindigkeit w_0 für das Umschlagen der schleichenden in die turbulente Strömung im Rohr vom Halbmesser r_0 für eine Flüssigkeit vom Raumgewicht γ mit der Zähigkeit μ in der kritischen Reynoldsschen Kennzahl $R_0 = \gamma \frac{w_0 r_0}{\gamma \mu}$, die nach neuen Feststellungen von Schiller[2]) den von den Stoffeigenschaften unabhängigen Wert 1160 besitzt. Schon v. Kármán[3]) hat in seinem Bericht „Über die Stabilität der Laminarströmung und die Theorie der Turbulenz“ auf dem Delfter Internationalen Kongreß für angewandte Mechanik 1924 hervorgehoben, daß die Lösung des Problems neben der Ermittlung der Geschwindigkeitsverteilung und des Widerstandsgesetzes der ausgebildeten Turbulenz die Feststellung ihrer Entstehung im kritischen Zustande voraussetzt, wobei sich auch der Wert der kritischen Kennzahl ergeben müsse.

Da alle Versuche, die Lösung des Problems in rationeller Weise aus den hydrodynamischen Differentialgleichungen herzuleiten, bisher ebenso gescheitert sind wie die Aufstellung eines Gesetzes für die Geschwindigkeitsverteilung im Querschnitt, so habe ich a. a. O. an deren Stelle das Verhältnis der mittleren Geschwindigkeit w zur Kerngeschwindigkeit v_0 eingeführt. In Anlehnung an die Tatsache, vgl. Fig. 1, daß bei

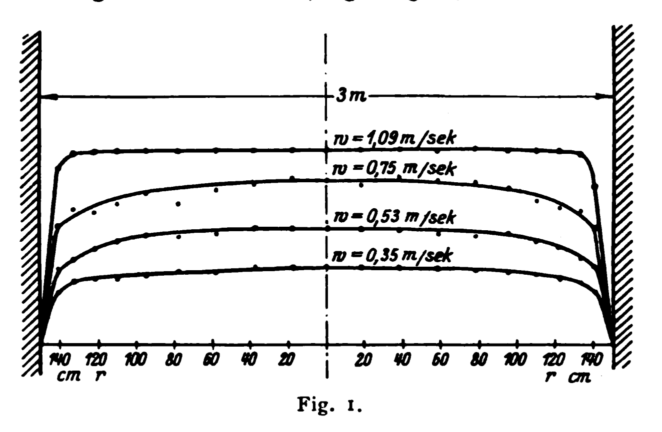


Fig. 1.

der Turbulenz im Kernstrom eine fast gleichförmige Geschwindigkeit[4]) herrscht, während das

1) Physik. Zeitschr. **26**, 557, 1925.
2) Zeitschr. f. ang. Math. u. Mech. 1921, S. 437.
3) Proceed. of the I. Intern. Congress f. appl. Mechanics. Delft. 1924, S. 97.
4) Diese Abbildung gibt eigene Versuche an der eisernen Druckleitung von 3 m Durchmesser des Danziger Wasserkraftwerkes bei Bölkau wieder.



Geschwindigkeitsgefälle in der Randschicht von der Dicke h nach dem Rande selbst stark zunimmt, erhält man so:

$$w = v_0\left(1 - \varkappa_1 \frac{h}{r_0} + \varkappa_2^2 \frac{h^2}{r_0^2}\right); \qquad (1)$$

$$\frac{dp}{dz} = \frac{2\mu_0 v_0}{r_0 h} = \frac{\lambda_0 \gamma v_0^2}{2 g r_0}, \qquad (2)$$

worin die Beiwerte $\varkappa_1$ und $\varkappa_2^2$, die bei trapezartiger Verteilung gleich 1 bzw. 1 : 3 sind, sich mit der turbulenten Reibungsziffer μ_0 in der Randschicht aus den Grenzbedingungen für den kritischen Zustand berechnen, während λ_0 die der Wirbelung proportionale, stets nur empirisch gegebene Rauhigkeitsziffer der Rohrwand bedeutet.

Da ferner für die Laminarbewegung mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung und dem Scheitelwert v_1

$$v = v_1\left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right); \quad \frac{dp}{dz} = \frac{4\mu v_1}{r_0^2} \qquad (3)$$

gilt, so folgt aus der Verbindung mit der ersten Gl. (2) für den kritischen Zustand mit $h = r_0$

$$2\mu v_1 = \mu_0 v_0, \qquad (4)$$

während andererseits nach Gl. (17a) a. a. O.

$$\lambda_0 R_0 = \frac{\mu_0^2}{\mu^2} \text{ oder } \lambda_0 R_0 = \frac{4 v_1^2}{v_0^2} \qquad (5)$$

ist. Zur Berechnung der kritischen Kennzahl R_0 ist demnach die Kenntnis des Verhältnisses der Scheitelwerte v_1 und v_0 für beide Bewegungszustände im Augenblicke des Umschlagens nötig. Hierzu bedürfen wir einer neuen Grenzbedingung, die nur aus der Energiegleichung abgeleitet werden kann, welche ihrerseits die Geschwindigkeitsverteilung bei entstehender Turbulenz voraussetzt. Als Anhaltspunkt hierfür dient der steilere Anstieg der turbulenten Geschwindigkeitskurve gegenüber der parabolischen, woraus wegen des gleichen Volumens der beiden entsprechenden Umdrehungskörper

$$v_0 < v_1 \text{ oder mit (4) } 2\mu < \mu_0 \qquad (4a)$$

folgt. Die Verteilung hat demnach für beide Fälle die in Fig. 6 a. a. O. dargestellte Form, von denen wir die turbulente mit zwei noch unbestimmten Beiwerten β_1 und β_2, sowie mit Rücksicht auf das Haften am Rande durch die Parabelgleichung

$$\frac{u}{v_1} = \beta_2\left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) - \beta_1\left(1 - \frac{r}{r_0}\right) \qquad (6)$$

angenähert wiedergeben können. Aus der Bedingung der gleichen Mittelwerte w_0 für beide Fälle, d. h. gleichen Rauminhaltes der entsprechenden Umdrehungskörper, d. i.

$$r_0^2 w_0 = v_1 \int_0^{r_0} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) d(r^2) =$$

$$= v_1 \int_0^{r_0} \left(\beta_2\left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) - \beta_1\left(1 - \frac{r}{r_0}\right)\right) d(r^2)$$

folgt alsdann

$$w_0 = \frac{v_1}{2} = v_1\left(\frac{\beta_2}{2} - \frac{\beta_1}{3}\right); \text{ oder } \beta_2 = 1 + \tfrac{2}{3}\beta_1$$

$$v - u = \beta_1 v_1 \left(\frac{1}{3} - \frac{r}{r_0} + \frac{2}{3}\frac{r^2}{r_0^2}\right). \qquad (7)$$

Nunmehr erhalten wir für die doppelte Wucht der Masseneinheit im laminaren und turbulenten Zustand, sowie für den doppelten Energieverlust durch den hydraulischen Stoß

$$J_1 = \frac{1}{r_0^2}\int_0^{r_0} v^2 d(r^2) = \frac{v_1^2}{3};$$

$$J_2 = \frac{1}{r_0^2}\int_0^{r_0} u^2 d(r^2) = \frac{v_1^2}{3}\left(\beta_2^2 + \frac{\beta_1^2}{2} - \tfrac{7}{5}\beta_1\beta_2\right);$$

$$J_3 = \frac{1}{r_0^2}\int_0^{r_0} (v-u)^2 d(r^2) = \frac{\beta_1^2 v_1^2}{270} \qquad (8)$$

und daraus die für die Bildung der turbulenten Wirbel verfügbare Energie

$$\left.\begin{aligned} J &= J_1 - J_2 - J_3 = \\ &= \frac{v_1^2}{3}\left(1 - \beta_2^2 - \frac{\beta_1^2}{2} + \tfrac{7}{5}\beta_1\beta_2 - \frac{\beta_1^2}{90}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

Da diese im kritischen Übergangszustand ein Scheitelwert sein muß, so folgt durch Differenziation nach β_1 mit $\frac{d\beta_2}{d\beta_1} = \frac{2}{3}$ wegen (7), sowie $\frac{dJ}{d\beta_1} = 0$

$$\beta_1 = \tfrac{3}{2}; \ \beta_2 = 2; \qquad (7a)$$

$$J = \frac{v_1^2}{60}. \qquad (9a)$$

Mit diesen Beiwerten wird aber aus (6)

$$u = v_1\left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\frac{r}{r_0} - 2\frac{r^2}{r_0^2}\right), \qquad (6a)$$

wonach man die kritische Turbulenzkurve auch aus einem dem laminaren Paraboloid raumgleichen Kegel durch Abzug der überragenden und Hinzufügen der darunterliegenden Raumteile erhalten kann (Fig. 2). Daß der Spitze der so gewonnenen Kurve die Geschwindig-

keit $0{,}5\,v_1$ an Stelle des wahren Wertes v_0 zugehört, spielt für obige Berechnung des Energieumsatzes darum keine merkbare Rolle, weil sich der Unterschied nur in dem kleinen Bereich um die Rohrachse geltend machen kann und durch die Integration über den ganzen Querschnitt verwischt wird.

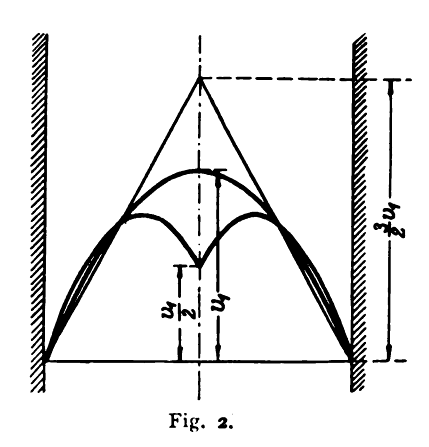


Fig. 2.

Der zur Erzeugung der Wirbelballen im Augenblicke des Umschlagens nötige Arbeitsaufwand zerfällt nun in die Wucht der Fortbewegung und die der Drehung. Für die erstere kommt nur die Querbewegung in Frage, da die Axialbewegung der Wirbel mit dem Gesamtstrom gemeinsam schon in den Formeln (8) bzw. (9) enthalten ist. Die Wucht der Querbewegung kann aber sofort aus der zweiten Formel (2) entnommen werden, da man den darin auftretenden Rohrhalbmesser r_0 als mittleren Krümmungsarm der relativen Wirbelbahnen auffassen darf. Mithin ist der doppelte Betrag dieser Arbeit für die Masseneinheit zu $U_1 = \lambda_0 v_0^2$ anzusetzen.

Für die Drehwucht hat man zu beachten, daß jeder Wirbelballen, wie sich aus der Betrachtung in offenen Strömungen ergibt, aus einem wie ein starrer Körper rotierenden Kern vom Halbmesser r_1, dem eigentlichen Wirbel, sowie aus einem diesen umgebenden Zirkulationsfeld vom Halbmesser r_2 besteht, in dem nach dem zweiten Keplerschen Gesetz das Moment der Umfangsgeschwindigkeit u' unveränderlich ist. Am Umfang dieses Teiles wird wegen des Abrollens der Wirbelballen am Rande $u' = v_0$ sein, also $u'r' = v_0 r_2$ gelten. Dann haben wir für die gesuchte doppelte Energie des Kernes und der Zirkulation für die Masseneinheit

$$\left.\begin{aligned} U_2 &= \frac{\lambda_0 v_0^2}{2}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2; \\ U_3 &= \lambda_0 \frac{2 r_2^2 v_0^2}{r_2^2 - r_1^2}\int_{r_1}^{r_2}\frac{dr}{r} = \frac{\lambda_0 v_0^2}{1-\frac{r_1^2}{r_2^2}}\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Daraus folgt aber als Gesamtwucht der Wirbelballen

$$\left.\begin{aligned} U &= U_1 + U_2 + U_3 = \\ &= \lambda_0 v_0^2 \left\{1 + \frac{1}{2}\frac{r_2^2}{r_1^2} + \frac{1}{1-\frac{r_1^2}{r_2^2}}\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2\right\}, \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

in die noch der Mittelwert des Verhältnisses $r_2 : r_1$ einzuführen ist, das für die einzelnen Ballen alle Werte von 1 bis ∞ annehmen kann. Ist daher bei n_0 Wirbelballen $n_0 f(x)\,dx = dn$ die Zahl derjenigen mit Radienverhältnissen $r_2 : r_1$ zwischen x und $x + dx$, so folgt durch Integration über die Gesamtzahl n_0 bzw. über x von 1 bis ∞ die Bedingungsgleichung

$$\int_1^\infty f(x)\,dx = 1.$$

Dieser wird aber die Exponentialfunktion (Fig. 3)

$$n = n_0 e^{1-\frac{r_2}{r_1}} \quad \text{oder} \quad \frac{r_2}{r_1} = 1 - \ln\frac{n}{n_0} \qquad (12)$$

gerecht. Daraus folgt der Mittelwert

$$\left(\frac{r_2}{r_1}\right)_m = \frac{1}{n_0}\int_0^{n_0}\left(1 - \ln\frac{n}{n_0}\right)dn = 2 \qquad (12\text{a})$$

und nach Einsetzen in (11) die Wucht der Wirbelballen:

$$U = \lambda_0 v_0^2 \{3 + \tfrac{4}{3}\ln 4\} = 4{,}848\,\lambda_0 v_0^2. \quad (13)$$

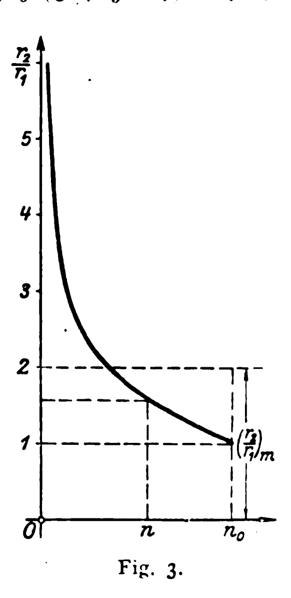


Fig. 3.

Die soeben ermittelte Wucht der Wirbelballen wird aber bestritten durch den früher berechneten Arbeitsüberschuß J, so daß wir durch Gleichsetzen von $J = U$ aus (9a) und (13) erhalten

$$v_1^2 = 60 \cdot 4{,}848\,\lambda_0 v_0^2 \qquad (14)$$

und nach Verbindung mit (5), wobei die Rauhigkeitsziffer λ_0 herausfällt

$$R_0 = 240 \cdot (3 + \tfrac{3}{4} \ln 4) = 1163,5. \qquad (15)$$

Dieser theoretische Wert steht aber mit dem neuesten von Schiller aus Versuchen abgeleiteten von 1160 in bester Übereinstimmung und stellt im Verein mit dem in der früheren Arbeit abgeleiteten Widerstandsgesetz, sowie der allgemeinen Geschwindigkeitsverteilung in der Grenzschicht nach Gl. (6) die vollständige Lösung des Turbulenzproblems für das gerade Kreisrohr dar.

(Eingegangen 16. Juli 1926.)

Einige Bemerkungen zum Ursprung der durchdringenden Strahlung der Atmosphäre[1]).

Von F. Běhounek.

Meine Arbeit, in der ich die Resultate meiner Absorptionsversuche über die durchdringende Strahlung der Atmosphäre beschrieben habe, hatte von zwei Seiten Einwände gefunden, nämlich von den Herren V. F. Hess[2]) und W. Kolhörster[3]). Bevor ich auf diese antworten werde, möchte ich gern eine Korrektion für eine theoretische Formel meiner Arbeit geben.

Es handelt sich um das erste Glied der Ahmad-Stonerschen Formel, das die Streuung ausdrückt, und das richtig nach Compton allgemein durch

$$A = \frac{\sigma_0}{1 + 2\alpha}$$

gegeben ist. Dabei ist

$$\sigma_0 = \frac{8\pi e^4}{3 m^2 c^4} = 6,64 \cdot 10^{-25}$$

die Streuung, die durch ein einziges Elektron verursacht ist, und $\alpha = \frac{0.0242}{\lambda}$, wenn da λ in Å.-E. ausgedrückt ist. Die ganze Formel soll also allgemein so geschrieben werden:

$$\mu = \frac{\varrho N Z}{A} \left(\frac{6,64 \cdot 10^{-25}}{1 + 2 \frac{0,0242}{\lambda}} + 2,29 \cdot 10^{-2} \lambda^3 Z^3 \right),$$

wo im zweiten Glied der Klammer λ allerdings in cm ausgedrückt ist. Mir war die Arbeit nur aus einem Referat bekannt und so habe ich statt dieses allgemeinen Ausdrucks eine Konstante, nämlich $1,92 \cdot 10^{-25}$, die allerdings nur für eine bestimmte Wellenlänge gültig ist, angesetzt. Da die Formel nur für die theoretische Erwägung benutzt wurde, ändert das freilich nichts an den Resultaten, die ich mit Bleiabsorption bekommen habe. Für die weitere Schlußfolgerung ist es aber doch von gewisser Wichtigkeit, da der Einwand, den ich gegen die γ-Strahlen-Absorptionsversuche von Hoffmann[1]) erhoben habe, dadurch eine bestimmte Beschränkung erleidet. Setzen wir nämlich in die Ahmad-Stonersche Formel für λ den niedrigsten, von Thibaud[2]) gefundenen Wert, $\lambda_4 = 0,00704$ Å ein, so finden wir theoretisch hiermit für den Absorptionskoeffizienten

$$\mu_4 = 0,240 \text{ cm}^{-1}$$

für Blei.

Der theoretische Wert liegt dem von Hoffmann praktisch gefundenen, nämlich $\mu = 0,18$ cm^{-1} schon nahe. Es ist überhaupt nicht ausgeschlossen, daß man durch Absorptionsversuche die Grenze des γ-Spektrums von *RaC* weiter als bisher erstrecken mag, allerdings müßte man aber die fremde streuende Wirkung genau ausschließen. Es sei hier bemerkt, daß schon ältere Arbeiten eine allmähliche Härtung der γ-Strahlung von *RaC* gefunden hatten, so z. B. hat Tuomikoski bei einer Bleischicht zwischen 15,8 bis 18,0 cm einen Absorptionskoeffizienten von 0,25 cm^{-1} gefunden und konnte nachweisen, daß der Härtungseffekt sich noch weiter fortsetzt[3]). Dieser Wert wurde allerdings von Meyer-Schweidler angezweifelt[4]) und der parisitären Sekundärstrahlung zugeschrieben, aber quantitativ wurde es nicht bewiesen.

Nun sagt Herr Hess zu meiner Arbeit[5]), daß „es nicht zu verstehen ist, warum sich der Autor zur Beobachtung der Höhenstrahlung einen Ort wie St. Joachimsthal ausgesucht hat, wo zufällige Schwankungen der radioaktiven Erdstrahlung den gesuchten Effekt ganz verwischen können“. Bei der Auswahl des Ortes folgte ich dem Gedanken, daß man vielleicht in sehr harter γ-Strahlung von radioaktiven Induktionen der Atmosphäre die Erklärung der durchdringenden Höhenstrahlung suchen könne. Deswegen habe ich einen Ort von größerer Radioaktivität, wo also der erwartete Effekt größere Intensität hätte, gesucht und habe die parallelen Versuche über die Abschirmung der

1) Siehe Physik. Zeitschr. **27**, S, 1926.
2) Hess, Diese Zeitschr. **27**, 159, 1926.
3) Kolhörster, Physik. Berichte **7**, 575, 1926.

1) Diese Zeitschr. **26**, 669, 1925.
2) Thibaud, C. R. **179**, 167, 1924.
3) Tuomikoski, Physik. Zeitschr. **10**, 372, 1909.
4) Meyer-Schweidler, Radioaktivität S. 250.
5) loc. cit.

Strahlung, quantitative zeitliche Bestimmung von Emanationsgehalt der Atmosphäre nach einer neuen Methode[1]) und Ermittlung des Absorptionskoeffizienten der sogenannten Höhenstrahlung in Gang gesetzt. Diese Versuche habe ich allerdings nach den — wenigstens in den Grenzen der Empfindlichkeit meiner Apparatur — negativ ausgefallenen Resultaten[2]) über den Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung wieder aufgegeben. Der Einwand, daß die zufälligen Schwankungen der radioaktiven Erdstrahlung den gesuchten Effekt ganz verwischen könnten, ist nicht haltbar, da der Absorptionskoeffizient hauptsächlich zwischen den Dicken von 10 bzw. 20 cm von Blei gesucht wurde und die gewöhnliche Strahlung von radioaktiven Induktionen der Erdoberfläche nach der Durchsetzung von 10 cm Blei so gering ist, daß seine Schwankungen überhaupt nicht von Einfluß sein können. Dasselbe kann man über den Einfluß eines etwaigen *Ra*-Gehaltes des Bleis sagen, wie übrigens schon Hoffmann betont hat[3]), wenn man die Wirkung der Schicht zwischen 10 und 20 cm, die hauptsächlich in Erwägung kommt und deren Strahlung also eine Schicht von 10 cm Dicke durchsetzen muß, bevor sie in Ionisationsgefäße eintritt, betrachtet.

Die Bemerkung von Herrn Hess, daß die Evesche Zahl entsprechend abgeändert werden muß, wenn man eine harte Komponente der γ-Strahlung von *RaC* behandelt, ist allerdings richtig; sie ist aber auch mit der Intensität der Strahlung verknüpft, über die ich keine theoretischen Schlüsse machte und deswegen konnte ich nicht auf die Änderung der Eveschen Zahlen Rücksicht nehmen. Bei all diesen meinen theoretischen Ausführungen handelte es sich für mich nur um ein Beispiel einer möglichen Erklärung der geheimnisvollen Höhenstrahlung durch bekannte Tatsachen, und prinzipiell um eine qualitative Erklärung.

Die Einwände von Herrn Kolhörster[4]) sind teilweise schon oben beantwortet.

Herr Kolhörster sagt, daß „doch alle Absorptionsversuche mit Blei bisher keine eindeutigen Ergebnisse geliefert haben" und zitiert dazu die Arbeiten von Gish[5]), Hoffmann[6]), Otis und Millikan[7]), was meiner Ansicht nach nicht ganz richtig ist.

1) Běhounek, Journ. de Physique et le Radium (6) **6**, 397, 1925.
2) loc. cit.
3) Hoffmann, Physik. Zeitschr. **27**, 295, 1926.
4) Physik. Berichte **7**, 576, 1926.
5) Gish, Phys. Rev. **13**, 155, 1919.
6) Hoffmann, Physik. Zeitschr. **26**, 669, 1925.
7) Otis und Millikan, Phys. Rev. **23**, 778, 1924.

Die Arbeit von Gish ist mir leider nur aus dem Referate des Herrn Kolhörster[1]) bekannt; daraus ersieht man, daß Gish für den Absorptionskoeffizienten in Blei für die Höhe von 359 m einen Wert von 1,22 (!), für die Höhe von 4308 m nur 0,45 cm^{-1} bekommen hat. Herr Kolhörster hat in seinem Referate gesagt, „daß der Absorptionskoeffizient mit der Höhe abnimmt, und daß wahrscheinlich die Höhenstrahlung durchdringender als die harte γ-Strahlung radioaktiver Substanzen ist". Da ich nichts Näheres über den Versuchsgang von Gish kenne, kann ich nur betonen, daß der erste Wert, $\mu = 1{,}22\ cm^{-1}$, außerordentlich hoch liegt und für γ-Strahlen von *RaC* bisher unbekannt ist[2]), der niedrigste Wert, nämlich $\mu = 0{,}45\ cm^{-1}$, aber dem gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten *RaC* gemischter γ-Strahlung entspricht. Aus dem Referate des Herrn Kolhörster ist es nicht klar, wie Gish für einen und denselben Vorgang so verschiedene Resultate bekommen konnte und ebenso unklar bleibt, wie Herr Kolhörster in dieser Arbeit eine Stütze gegen meine Resultate sehen kann.

Dasselbe gilt für die zweite von Herrn Kolhörster angeführte Arbeit. Hoffmanns Resultate sind wohl einwandfrei und stimmen mit meinen überein; außerdem wurden sie mit einer Apparatur gemacht, die alle bisherigen, auch die von dem Herrn Referenten für die Wasserabschirmungsversuche benutzte, weit an Empfindlichkeit übertrifft.

Und auch die letztgenannte Arbeit, nämlich die von Otis und Millikan, widerspricht eher dem Einwande des Herrn Kolhörster als daß sie eine Stütze für diesen liefert. Die Arbeit[3]) bespricht die Versuche, die man auf dem Gipfel von Pike's Peak (4308 m) ausführte und zwar mit einem Bleischirm von 5 cm Dicke. Die beiden Autoren schließen aus ihren Resultaten, daß „there exists no such penetrating radiation as we have assumed", die nämlich nach Herrn Kolhörster einen Absorptionskoeffizienten von $2{,}5 \cdot 10^{-3}\ cm^{-1}$ für Wasser haben sollte. Und ferner sagen Otis und Millikan, nachdem sie gelegentlich eines Schneesturmes dieselbe Änderung des Ionisationseffektes in der abgeschirmten Ionisationskammer wie in einem anderen ohne Schirm bekommen haben, „we interpret this result also as meaning that the whole of the penetrating radiation is of local origin". Schließlich sagen sie, was besonders interessant ist, als ihre Erklärung der soge-

1) Physik. Berichte **7**, 52, 1926.
2) Vergleiche Meyer-Schweidler, Radioaktivität, S. 249.
3) Neuestens ausführlich Phys. Rev. **27**, 645, 1926 publiziert.

nannten „durchdringenden Strahlung“: „how such quantities of radioactive material get into the upper air is as yet unknown“.

Jetzt sagt Herr Kolhörster, daß „seine Absorptionsmessungen 1923 und 1924 an Wasser, Luft und Eis einwandfrei den Absorptionskoeffizienten für die Höhenstrahlung bestimmen können, der nunmehr von Millikan[1]), von Myssovsky und Tuwim[2]) bestätigt worden ist“. Herr Kolhörster selbst[3]) bei seinen Absorptionsmessungen für Luft und Wasser hat Ergebnisse bekommen, die für μ_{H_2O} Werte zwischen 5 und $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ cm^{-3} ergeben, was schwer als einwandfrei angesehen sein kann. Daß Wasser kein einwandfreies Medium für diese Untersuchungen vorstellt, ist aus der letzterschienenen Arbeit Hoffmanns[4]) ersichtlich, wo er eine Steigerung der Intensität der abgeschirmten Strahlung bis zu 70 Proz. durch Streuungseffekt des Wassers findet. Zugleich kann man auch einwenden, daß bei allen bisherigen Wasser- oder Eis-Abschirmungsversuchen, die in Europa durchgeführt wurden, jede Bestimmung des Radiumgehaltes des betreffenden Absorptionsmittels fehlt, obwohl dieser eine wichtige Rolle spielen könnte, wie z. B. Millikan[5]) gefunden hat. Zur zitierten Arbeit Millikans sei bemerkt, daß diese wenigstens ebensogut mit der Hoffmannschen und meinen, wie mit den früheren Ansichten Herrn Kolhörsters übereinstimmt. In der deutschen Übersetzung seiner Arbeit[5]) sagt Millikan zu den Pike's Peak-Versuchen: „wenn einige von den durchdringenden Strahlen kosmischen Ursprungs waren, mußte die von ihnen herrührende Ionisation in unserem Elektroskop in Seehöhe viel geringer sein als zwei Ionen“, wie Herr Kolhörster angenommen hat. Das stimmt aber mit meinen Resultaten und denen von Hoffmann sehr gut überein, da ich in den Grenzen der Empfindlichkeit meiner Apparatur durch Bleiabschirmungsversuche zeigen konnte, daß wenigstens 50 Proz. von diesen zwei Ionen durch Strahlen bekannter Durchdringungsfähigkeit dargestellt sind, und Hoffmann mit seiner sehr empfindlichen Apparatur hat diesen Betrag sogar auf 5 Proz. herabgesetzt[6]). Die Millikanschen Versuche hatten ebenso bewiesen, daß der Hauptbestandteil der sogenannten durchdringenden Strahlung der Atmosphäre von bekannter Frequenz ist; ob ihr Ursprung durch den Compton-Effekt oder durch direkte primäre Strahlenemission gegeben ist, ist eine andere Frage und bleibt noch offen.

1) Millikan, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 48, 1926, deutsch Ann. d. Phys. **79**, 576, 1926.
2) Myssovsky-Tuwim, Zeitschr. f. Phys. **35**, 299, 1926.
3) Kolhörster, Sitzungsber. Preuß. Ak. Wissensch. **34**, 371, 1923.
4) Hoffmann, Physik. Zeitschr. **27**, 296, 1926.
5) Millikan, Ann. d. Phys. **79**, 576, 1926. Dasselbe in Proced. of the Nat. Acad. of Sciences of the U. S. **27**, 658, 1926.
6) Hoffmann, Physik. Zeitschr. **27**, 297, 1926.

Mich wundert noch, daß Herr Kolhörster gerade die Millikansche Arbeit anführt, obwohl Millikan in derselben Arbeit betont, daß er einen anderen, viel durchdringenderen Strahlungsvorgang gefunden hat[1]). Auch die Ballonversuche von Millikan und Bowen[2]) sind nicht im Einklang mit den Kolhörsterschen. Zwischen den Werten von Millikan und Bowen einerseits und Kolhörster andererseits besteht immer eine erhebliche Differenz, obwohl sie weniger als 75 Proz. ergibt, wie Hess in letzterschienener Arbeit betont hatte[3]).

Bei diesen Ballonversuchen von Millikan und Bowen hat man wieder einen Temperatureffekt auf die Fadendivergenz beobachtet[4]) und man kann sich wohl fragen, ob ein solcher Temperatureffekt nicht den Unterschied zwischen den Meßresultaten von Hess und Kolhörster einerseits und Millikan und Bowen andererseits zu erklären vermöchte. Ich habe bei den vor kurzer Zeit während der Amundsenschen Polarexpedition in Kingsbay auf Spitzbergen mit Wulfschem Elektrometer durchgeführten Messungen manchmal solche abnormale Ladungsverluste beobachtet, die ich nur durch Temperatureinwirkung erklären konnte. Diese Frage des Temperatureffektes auf die Ionisationswerte, die in höheren Schichten der Atmosphäre gefunden waren, wurde schon einmal diskutiert und man hat einen negativen Standpunkt angenommen, es wäre aber vielleicht nützlich, sie einer Revision zu unterwerfen.

Die Resultate von Myssowsky und Tuwim, die bei Wasserabschirmungsversuchen im Onega-See bekommen wurden, sind mit den Millikanschen nicht gut vereinbar. Die Autoren hatten bei 7,5 m Tiefe 48 Proz., bei 10 m noch 46 Proz. der Oberflächenstrahlung bekommen, dagegen hat Millikan in Muir Lake, einem See von einigen 100 Fuß Tiefe, in 15 m nur 25 Proz. des Oberflächenwertes bekommen. Auch der Wert des daraus abgeleiteten Absorptionskoeffizienten, nämlich 0,36 m^{-1} H_2O, nähert sich nur der oberen von Millikan angegebenen Grenze $\mu = 0{,}30$ m^{-1} (in Wasser). Auf den Streuungsvorgang im Wasser und seinen Radiumgehalt wurde, wie gewöhnlich, bei Myssowsky und Tuwim weder in der zitierten, noch in

1) loc. cit. S. 577.
2) Millikan-Bowen, Phys. Rev. **27**, 353, 1926.
3) Hess, diese Zeitschr. **27**, 405, 1926.
4) loc. cit. S. 360.

der letzterschienenen Arbeit[1]), wo sie die Richtungsmessungen, die für die Höhenstrahlung in einem Wasserturm unternommen wurden, beschreiben, keine Rücksicht genommen.

Die einwandfreiesten Resultate möchte man wohl, wie Hess (loc. cit.) meint, bei Messungen im Flugzeug bekommen. Einerseits ist dabei die Erdstrahlung ganz ausgeschlossen, andererseits können sich alle Messungen auf die Abschirmung des Ionisationsanstieges beschränken. Selbst wenn für diesen der niedrige Wert von Millikan als richtig angesehen wird, würde die Vermehrung der Ionisation noch ziemlich bedeutend sein, so daß ein meßbarer Effekt schon in 5000 m Höhe zu erwarten wäre. Und wird man mit mehreren genau gleich gebauten Elektrometern, von denen die einen ohne Schirm, die anderen mit Schirm von verschiedener Dicke versehen sind, arbeiten, so kann man wohl entscheidende Resultate bekommen. Es entfallen dabei alle Einwände gegen den Radiumgehalt des Schirmes oder wegen des Temperatureinflusses, wenn mit denselben Apparaten auch die Grundmessungen auf der Erde durchgeführt werden. Dabei wird es sich empfehlen, die Ionisationskammer getrennt von dem Elektrometer aufzubauen und diesem möglichst kleine Dimensionen zu geben, zugleich auch mit Überdruck in der Ionisationskammer zu arbeiten, damit auch seine Dimensionen und das Panzergewicht beschränkt werden können.

Vorbereitungen zu Messungen von dieser Art wurden schon in hiesigem Institut in Gang gesetzt.

1) Myssowsky-Tuwim, Zeitschr. f. Phys. **36**, 615, 1926.

Prag, Staatl. Radiologisches Institut, den 2. Juni 1926.

(Eingegangen 8. Juni 1926.)

Kurvenzeichenapparat zu einer Projektionswellenmaschine.

Von Franz Strieder.

Kürzlich hat in dieser Zeitschrift Herr Franz Schramm[1]) eine Projektionswellenmaschine für longitudinale Wellen angegeben, die gegenüber der Darstellung dieser Wellen mit dem Apparat von Wheatstone einen großen Fortschritt darstellt. Nur die Herstellung der Projektionsbilder auf Film nach einer Zeichnung erscheint etwas mühsam.

1) Franz Schramm, Beiträge zur Wellendemonstration. Physik. Zeitschr. **27**, 224—226, 1926.

Es soll daher im folgenden eine einfache kinematische Anordnung in zwei Ausführungsformen beschrieben werden, mit der man ohne Schwierigkeit, und vor allem in sehr kurzer Zeit die Kurvenscharen für eine schwingende Punktreihe auf die Glastrommel automatisch aufzeichnen kann. In der einfachsten, leicht behelfsmäßig herzustellenden Form ist diese Einrichtung in den Figuren 1 und 2 dargestellt. Die Glastrommel *a* bringt man zweckmäßig mit einer passenden Fassung versehen am einen Ende der Achse *b* einer Schwungmaschine an[1]). Das andere Achsenende trägt eine Scheibe *c* mit Löchern *d* in gleichem Abstand voneinander auf einem Kreise (Teilscheibe), in welche ein Stift *e* eingesteckt werden kann. Diesen Stift, der als Kurbelzapfen dient, umfaßt das eine Auge einer Schubstange *f*, welche mit ihrem zweiten Auge an dem Winkelhebel *g*—*h*, der um den Bolzen *i* drehbar ist, angreift. Der kurze Arm des Winkelhebels trägt bei *k* ein passendes Schreiborgan, Feder, Spitze oder einen kleinen Pinsel, je nach Art des gewählten Schreibvorganges. Der Lagerbolzen *i* ist auf einer Grundplatte *l* mit Einspannzapfen angeordnet, auf welcher noch eine Brücke *m* befestigt ist, um die Führung des Winkelhebels in seiner Ebene senkrecht zur Achse des Bolzens zu sichern. Bei der einfachsten Anordnung wird *l* in einem Stativ gehalten und zur Trommel *a* so ausgerichtet, daß das Schreiborgan störungsfrei arbeiten kann. Die Vorrichtung wirkt, wie leicht ersichtlich, folgendermaßen. Dreht man die Trommel und damit die Teilscheibe einmal herum, so erfährt das Ende des langen Winkelhebelarmes einen Hin- und Rückgang und ebenso das Schreiborgan *k* eine Ausweichung nach rechts und links von einer gedachten Nullinie auf dem Trommelumfang. Diese Nullinie geht durch einen Punkt der Punktreihe in seiner Ruhelage. Das Ergebnis ist die Aufzeichnung einer in sich zurückkehrenden Kurve. Hat die Teilscheibe etwa *n* Löcher, so teilt man die nutzbare Trommelbreite ebenfalls in *n* Teile, *n* schwingenden Punkten entsprechend, beginnt, indem man den Stift *e* in das erste Teilloch einsteckt, die Grundplatte *l* so einstellt, daß die Schreibspitze den ersten gedachten Teilpunkt auf der Trommel berührt und erteilt der Trommel eine Umdrehnng, dann steckt man *e* in das nächste Teilloch und verschiebt *l* um eine

1) Als Trommel diente bei meinen Versuchen eine Kristallisierschale mit 10 cm hohem zylindrischem Rand und ebenem Boden von 25 cm Durchmesser, der an drei Punkten durchbohrt und mit drei Holzschrauben unter Zwischenlage von Gummiringen auf einer an der Schwungmaschinenachse sitzenden Holzscheibe festgeschraubt war, derart, daß der Trommelmantel gut zentrisch lief.



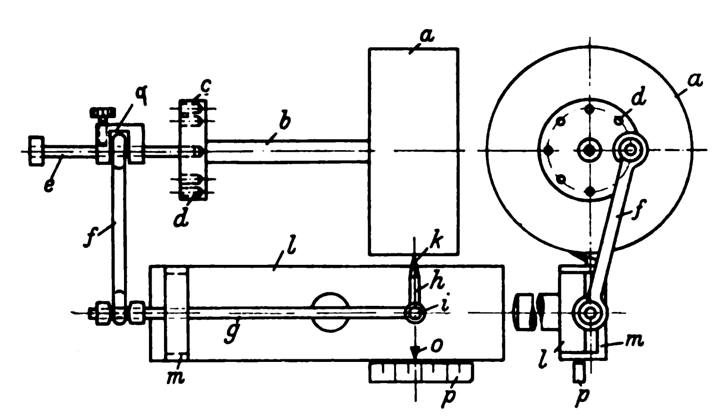


Fig. 1 u. 2.

Teilung der Punktreihe. Dies ist leicht ausführbar, wenn man l mit einem Index bei o versieht und nach einer feststehenden Punktreihenteilung p einstellt, gegebenfalls auch durch entsprechende Axialverschiebung der Trommel auf der Schwungmaschinenachse. Falls man durch Verschiebung von l einstellt, muß der Stift e etwas länger als die Nutzlänge der Trommel ausgeführt werden, damit die Schubstange den Verschiebungen ihres Angriffspunktes am Ende des langen Winkelhebelarmes folgen kann. Man kann dann durch passende Festklemmung der beiden miteinander verbundenen Stellringe q erreichen, daß die Schubstange nach jeder Verschiebung von l wieder in einer senkrecht zur Drehachse b stehenden Ebene schwingt. Streng genommen müßten beide Enden der Schubstange Kugelzapfenlagerung erhalten. Stellt man jedoch die Schubstange aus einem runden Draht, mit angebogenen Augen her, so arbeitet auch diese Ausführung ohne merkliche Fehler. Die Teilscheibe liefert beim Zeichnungsvorgang die Verschiebung der aufeinander folgenden Kurven gegeneinander, die Parallelverschiebung von l entspricht der Teilung der Punktreihe, während die Scheitelamplituden der Kurven vom Lochkreisdurchmesser der Teilscheibe und dem Verhältnis der Winkelhebelarme abhängen. Mit einer derartigen Vorrichtung konnte ich in einigen Minuten eine Schar von acht Kurven auf die Trommel aufzeichnen, die bei der Projektion ein recht befriedigendes Bild ergeben. Zum Schreiben wurde eine gewöhnliche Schreibfeder und eine ziemlich zähflüssige Stempelfarbe benutzt. Die Glastrommel war vorher mit Alkohol gereinigt worden. Es genügt im allgemeinen die Aufzeichnung einer einzigen Kurve für einen Trommelumgang, bzw. einen Punkt der Punktreihe, falls man bei der Projektion die Trommel genügend schnell dreht.

Nicht verschwiegen darf werden, daß der beschriebene Apparat naturgemäß keine exakten Sinuskurven (in der Abwicklung) liefern kann. Jedoch sind die Abweichungen zu unbedeutend, als daß sie im Projektionsbilde erkennbar wären. Die Ursache der Verzerrung der Kurven ist dadurch bedingt, daß die Schubstange f infolge ihrer endlichen Länge den Endpunkt des langen Winkelhebelarmes nicht entsprechend dem aus der Kreisbewegung eines Punktes mit konstanter Winkelgeschwindigkeit sich ergebenden Sinusgesetz führt, sondern Bogenprojektionen ausführt, wodurch die Ordinaten der Kurven für Hin- und Rückgang des Schreibstiftes ungleich und damit fehlerhaft werden. Ein ähnlicher Fehler, wenn auch in geringerem Maße, entsteht durch die Kreisbewegung des Endes des langen Winkelhebelarmes, ebenso ist die Kreisbewegung der Schreibspitze relativ zur Mantellinie der Trommel unzweckmäßig.

Es sei daher noch eine Anordnung (Fig. 3 u. 4) beschrieben, welche diese Mängel vermeidet und zugleich in konstruktiver Beziehung vervollkommnet ist. Die Trommelachse trägt zentrisch eine Scheibe a mittels des U-förmigen Bügels b. Eine zentrale Bohrung von a nimmt den gut eingepaßten, in a drehbaren Bolzen c auf, der am vorderen Ende fest in die Scheibe d eingeschraubt ist, am anderen Ende dagegen die Rändelmutter e trägt, mittels welcher d fest mit a gekuppelt werden kann. Die Mutter e ist rechts und links vom Bügel b leicht greifbar. Die Scheibe d hat den gleichen Durchmesser wie a und hat am Zylindermantel eine Teilung von etwa 24 Löchern, in welche der an a angebrachte Indexstift f durch Federdruck einschnappen kann. Die Scheibe d kann also nach Lösen von e und Hochziehen des Indexstiftes gegen a verdreht werden, durch Einfallenlassen dieses Stiftes in gewünschter Winkelstellung eingestellt und durch Anziehen von e fest mit a verbunden werden. In d ist der T-förmige Schlitz g diametral angeordnet zur Aufnahme des Bolzens h, der sich in dem breiteren Teile des Schlitzes

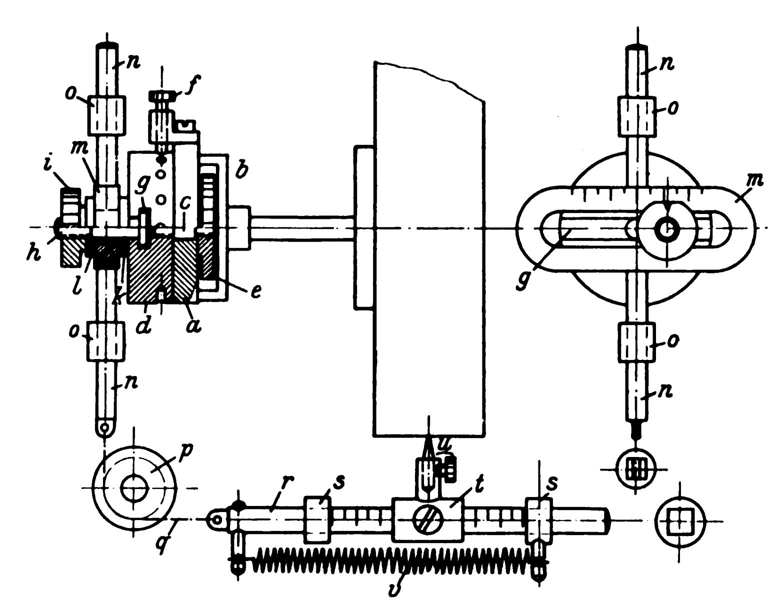


Fig. 3 u. 4.

mittels eines Vierkantkopfes verschiebbar, aber nicht drehbar bewegen kann. Auf dem Bolzen *h* sitzt die mit einem Bund versehene Büchse *k* und die Unterlegscheibe *l*, beide durch Feder und Nut gegen Drehung um den Bolzen gesichert. Beide können mittels der Rändelmutter *i* fest an die Scheibe *d* gepreßt werden. Die zwischen *k* und *l* entstandene Ringnut bildet nun das Lager für die Kurbelschleife *m*, die mit Führungsstiften *n* von quadratischem Querschnitt parallel zu sich selbst in den Lagern *o* verschiebbar ist. Die Entfernung des Bolzens *h* von der Drehachse, gleich der verlangten Amplitude der zu zeichnenden Kurven, kann nach der an dem einen Schenkel der Kurbelschleife angebrachten Millimeterteilung gegen einen Indexstrich, den die Scheibe *l* trägt, eingestellt werden. Hierbei muß sich die Kurbelschleife in der Mittelstellung zwischen den Lagern *o* befinden, was sich nach einer an einem der Führungsstifte *n* zu denkenden Marke leicht ausführen läßt. Die Bewegung der Kurbelschleife wird durch eine um die Führungsrolle *p* gelegte Gallsche Kette *q* auf den vierkantigen, in den Lagern *s* ebenfalls ohne Verdrehungsmöglichkeit gleitenden Stab *r* übertragen, der die nach Millimeterteilung verschiebbare, und auf *s* festklemmbare Hülse *t* mit Einspannvorrichtung *u* für ein Schreiborgan trägt. Eine Spiralfeder *v* erhält die Kette *q* in gespanntem Zustande und ermöglicht ein spielfreies Arbeiten der Teile. Die Verschiebbarkeit des Schreiborgans erlaubt die Verschiebung der Kurven gegeneinander entsprechend der Teilung der Punktreihe. Da die Kurbelschleife die Ordinaten der Sinuskurven fehlerfrei erzeugt und dieselbe ohne Verzerrung durch schwingende Hebel unverändert auf das Schreiborgan überträgt, ist diese Anordnung von den Mängeln der zuerst beschriebenen vollkommen frei. Will man mehrere Sinuskurven während eines Trommelumganges erzeugen, so ist zwischen der Trommel und der Winkelteilvorrichtung ein geeignetes Zahnrädervorgelege einzuschalten.

Die Zeichnung stellt nur die wesentlichen Teile der Anordnung dar. Von einer Darstellung der Teile, welche die einzelnen Lager verbinden, wurde abgesehen, da deren Anordnung davon abhängt, ob die Vorrichtung an einer Schwungmaschine angebracht, oder ein einheitlicher Apparat für sich hergestellt werden soll.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut d. Univ., Juli 1926.

(Eingegangen 7. Juli 1926.)

Überlichtgeschwindigkeit und Relativitätstheorie.

Von L. Strum.

In dieser Zeitschrift ist vor kurzem eine Abhandlung von Robert Bass „Über das spezielle Relativitätsprinzip und die Grenzgeschwindigkeit“ erschienen[1]), in der der Verfasser zu Ausführungen kommt, die ich auf ähnlichem Wege vor Jahren gemacht und die ich in einer Abhandlung im Jahre 1923 veröffentlicht

1) R. Bass, Physik. Zeitschr. **27**, 74 u. 211, 1926.

habe[1]), welche dem Verfasser wahrscheinlich unbekannt geblieben ist. Ich bemerke mit Genugtuung, daß ein anderer Verfasser ganz unabhängig von mir denselben Standpunkt vertritt; so z. B. fällt die Formel II in der Abhandlung von Herrn Bass dem Inhalte nach mit Formel (6) in meiner Abhandlung zusammen, die Formel III bei Bass mit den Formeln (10a) und (11a) bei mir, die Formel VII bei Bass mit Formel (10) bei mir, selbst die Verwendung der Minkowskischen Figur in einer Ergänzung im 7. Hefte dieser Zeitschrift mit meiner Fig. 4 usw.

In seiner Abhandlung erörtert Herr Bass eine sehr interessante Erwiderung des Herrn Thirring gegen die Möglichkeit einer Überlichtgeschwindigkeit, welche besagt: Wird ein Signal vom Punkte o nach dem Punkte B auf der x-Achse des Systems S abgesandt mit einer Geschwindigkeit V mit Bezug auf dieses System, und wird unmittelbar nach Empfang des Signals in B mit einem Signal von umgekehrter Richtung und derselben Geschwindigkeit in bezug auf das System S' erwidert, wobei das System S' eine Geschwindigkeit V gegen das System S längs der x-Achse hat, so kann die „Antwort" in o vor der „Frage" ankommen, und dabei kann es geschehen, daß die Fragestellung aus irgendeiner Ursache aufgehoben wird.

Vor allem sei bemerkt, dasselbe Signal, „abgespiegelt" in B, kann nicht in o „vor" seiner Absendung ankommen, da seine Geschwindigkeit gleich V nur im System S ist, und im zweiten System wird sie durch die Einsteinsche Formel

$$V' = \frac{V - v}{1 - \frac{Vv}{c^2}} \qquad (6)^{2})$$

ausgedrückt. Darum ist die Zeit, welche das Signal braucht, um den Weg von o bis B und zurück durchzumachen, einer positiven Größe $\frac{2x}{V}$ gleich, wo x die Koordinate des Punktes B ist. Die Annahme, daß die Geschwindigkeit des Signals gleich V auch im System S' ist, bedeutet eine stillschweigende Übertragung des Postulats von der Konstanz der Geschwindigkeit unabhängig vom Bezugssystem, welches nur für die Lichtgeschwindigkeit festgestellt ist, und nicht für Geschwindigkeiten, welche kleiner oder größer (wenn letztere überhaupt möglich) als die Lichtgeschwindigkeit sind.

In der vorigen Abhandlung habe ich darauf hingewiesen, daß in der relativistischen Hydrodynamik sich eine die Lichtgeschwindigkeit übertreffende Größe für die Ausbreitung longitudinaler Wellen in einer Flüssigkeit mit genügend kleiner Zusammendrückbarkeit ergibt. Stellen wir uns vor, daß in einem Meer von einer solchen Flüssigkeit ein Signal nach einem im Meer sich bewegenden Schiffe abgesandt und von demselben erwidert würde. Dann würde V die Geschwindigkeit des Signals nicht in bezug auf das Schiff, sondern in bezug auf das Meer bezeichnen, und das Signal würde in o nach der Zeit $\frac{2x}{V}$ nach seiner Absendung ankommen.

Natürlich ist die Absendung eines anderen Signals denkbar von der Geschwindigkeit V jetzt schon in bezug auf das System S', wobei das Signal im selben Augenblick abgesandt wurde, wenn im Punkte des System S', welcher mit B zusammenfällt, das erste Signal angekommen ist. Aber in diesem Falle würden wir nur die Wiederholung der ersten Erscheinung haben, d. h. verschiedenes Vorzeichen für die Zeit der Ausbreitung des Signals in beiden sich bewegenden Systemen. Dann kann auch die Summe zweier Werte, eines positiven und eines negativen, für die Zeit der Ausbreitung zweier Signale im System S negativ ausfallen. Um die Größe für die Zeit zu erhalten, um wieviel „die Antwort die Frage überholt", genügt es, in die Formel (8) meiner früheren Abhandlung die Größe V' der Formel (6) einzusetzen und mit der rechten Seite der Formel (8) zu addieren. Wir werden dann die Größe

$$\bar{t} = \frac{x}{V} + \frac{x\left(1 - \frac{Vv}{c^2}\right)}{V - v} = x \cdot \frac{2V - v - \frac{V^2 v}{c^2}}{V(V - v)} \qquad (8\,a)$$

erhalten. Eine einfache Untersuchung ergibt, daß $\bar{t} < 0$, wenn

$$V > \frac{c^2}{v}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\right)$$

ist.

Die angeführten Folgerungen aus der Relativitätstheorie dürfen nicht so gedeutet werden, daß „man würde ein bewirktes Ereignis... vor dem bewirkenden wahrnehmen"[1]). In allen Fällen hat die Folgerung nach der Ursache statt, aber die Bestimmung von Ursache und Folgerung kann verschieden in verschiedenen Systemen sein: Um die Relativität des Kausalitätsbegriffes im Falle der Überlichtgeschwindigkeit zu erläutern, wollen wir die Bedingungen überlegen, bei welchen die Geschwindigkeiten V und V' eines Prozesses in zwei Systemen von verschiedenem Vorzeichen sind.

1) L. Strum, Zeitschr. f. Phys. 20, 36, 1923.
2) L. Strum, l. c., S. 40.

1) R. Bass, l. c.

Die Ungleichung

$$\frac{V-v}{1-\frac{vV}{c^2}}<0 \qquad \text{(a)}$$

hat zwei Lösungen:

$$V<v \qquad \text{(b)}$$

und

$$V>\frac{c^2}{v} \qquad \text{(c)[1]}$$

(für positive Werte von v und V).

Ist ein Signal mit einer Geschwindigkeit V, welche (b) genügt, im System S aus dem Punkte o in der Richtung der positiven Achse abgesandt, so wird es im System S' als aus demselben Punkte o abgesandt, und sich nach der negativen Richtung der x-Achse ausbreitend erscheinen.

Fig. 1.

In der beigefügten Fig. 1 sollen die zwei parallelen Geraden die x- bzw. x'-Achse zweier Systeme wiedergeben; die von den Koordinatennullpunkten o bzw. o' oberhalb der Achsen nacheinander folgenden Pfeile sollen die bezüglichen Geschwindigkeiten des Signals in beiden Systemen darstellen; der unterhalb der x' Achse gezeichnete Pfeil stellt die Geschwindigkeit des Systems S' relativ zum System S dar. Die relativen Größen der Pfeile sind so gewählt, als wenn die Geschwindigkeiten sich untereinander so verhielten:

$v=\frac{3}{4}c$; $V=\frac{1}{2}c$; $V'=-0{,}4\,c$ (nach Gl. (6)).

In dem Minkowskischen Diagramm wird das Erscheinen eines solchen Signals in irgendeinem Punkte des Raumes durch einen Weltpunkt innerhalb des Winkels UOU' dargestellt sein (s. Fig. 4 meiner zitierten Abhandlung). Ein solcher Punkt hat eine positive Koordinate t' und eine negative Koordinate x'.

Ganz anders verläuft die Erscheinung, wenn der Nenner in der rechten Seite von (8) negativ wird. Das Auftreten eines Signals von einer Geschwindigkeit, welche der Bedingung (c) genügt, wird im Minkowski-Diagramm durch einen Weltpunkt B innerhalb des Winkels XOX', wobei der Weltpunkt eine positive Koordinate X' und eine negative Koordinate t' hat, dargestellt sein[2]).

Ein Beobachter im System S' wird das Signal als sich in der negativen Richtung der x-Achse ausbreitend (wie im vorigen Falle) sehen, aber nicht als aus dem Punkte o kommend, sondern aus unendlicher Entfernung auf der positiven x-Achse und sich in der negativen Richtung der x-Achse entfernend. Dieser Fall ist in der Fig. 2 symbolisch wiedergegeben. Wir sehen,

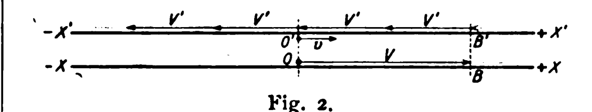


Fig. 2.

daß die Geschwindigkeit V im System S im Punkte o beginnt, während die Geschwindigkeit V' im System S' aus $+\infty$ kommt.

Deshalb wird im System S' das Auftreten des Signals im Punkte o die Folgerung seines Auftretens im Punkte B und somit die Ursache für das Auftreten des Signals in einem Punkte mit negativer Koordinate x sein.

In gleicher Weise wird das Signal, welches als „Antwort" im System S' auftritt und sich in diesem System mit der Geschwindigkeit V vom Punkte B' nach o' ausbreitet, im System S als sich aus einem unendlich entfernten Punkte auf der negativen x-Achse und durch o nach B mit der Geschwindigkeit V' ausbreitend, erscheinen. Dies ist in der Fig. 3 wiedergegeben.

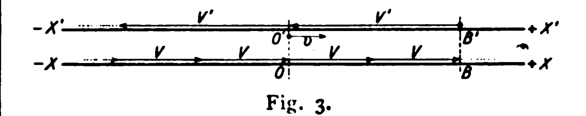


Fig. 3.

(Die Größen der Pfeile in den Fig. 2 u. 3 entsprechen den Verhältnissen: $v=\frac{3}{4}c$; $V=3{,}4\,c$; $V'=-1{,}7\,c$). Erst nachdem dieses Signal den Punkt o erreicht, wird aus dem letzten ein Signal mit der Geschwindigkeit V nach der positiven Richtung der x-Achse abgesandt werden (s. Fig. 2). Deshalb wird das letzte Signal, welches im System S' als Ursache des aus B austretenden „Antwortsignals" dient (und im System S' eine Richtung hat, die der Richtung im System S umgekehrt ist), im System S als Folgerung eines Signals auftreten, welches aus der negativen Richtung der x-Achse nach dem Punkt o kommt.

In jedem der beiden Bewegungssysteme wird das Kausalgesetz vollkommen eindeutig festgestellt; die Bestimmung von Ursache und Folgerung ist dagegen in beiden Systemen verschieden.

Der Kausalitätsbegriff ist unmittelbar mit dem Begriffe von nichtumkehrbaren Vorgängen verknüpft[1]). In der vierdimensionalen Welt (im

1) Vgl. L. Strum, l. c., S. 42.
2) L. Strum, l. c., S. 41–42.

1) Siehe z. B. M. Planck, Die Einheit des physikalischen Weltbildes.

Sinne Minkowskis) wird ein umkehrbarer Vorgang durch eine Weltlinie dargestellt (im Falle gleichförmiger Ausbreitung ist diese Linie eine Gerade), welche als solche keine Richtung hat. Für die Richtung des Vorganges wird eine solche Richtung der Weltlinie angenommen, bei welcher die Koordinate t wächst. Im Falle einer Überlichtgeschwindigkeit kann diese Richtung umgekehrt werden in Abhängigkeit von der Lage der Koordinatenachsen von Raum und Zeit, d. h. im physikalischen Sinne, von der Geschwindigkeit der relativen Bewegung der (räumlichen) Bezugssysteme[1]).

1) Die im letzten Absatz diskutierte Frage gedenke ich nächstens speziell zu behandeln.

Kiew, Polytechnisches Institut, Juni 1926.

(Eingegangen 17. Juni 1926.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die magnetische Anfangspermeabilität.

Von Wilhelm Vogel.

Untersuchungen über den Ferromagnetismus sind in den letzten Jahren fast nur in technischen Kreisen gemacht worden, wo industrielle Bedürfnisse, sei es für Starkstrom, Funk- oder Nachrichtentechnik, vorlagen. Insbesondere hat die Untersuchung der magnetischen Anfangspermeabilität eine Reihe überraschender Ergebnisse erzielt, die dann auch gleich technische Anwendung gefunden haben, worauf am Schluß dieser Ausführung kurz hingewiesen werden soll. Diese Untersuchungen sind daher zumeist in technischen Zeitschriften veröffentlicht worden und sollen im folgenden soweit referiert werden, als ihre Ergebnisse allgemein physikalisches Interesse beanspruchen.

Die Definition der magnetischen Anfangspermeabilität (AP) ist gegeben durch den Schnittpunkt der Permeabilitätskurve mit der Ordinate im Punkte o der Abszisse $\mathfrak{H}$. Die AP hat für den Quotienten $\frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{H}} = \mu_0$ nicht den Wert 1, sondern einen endlichen, der je nach dem Material, zwischen 1 und 12000 variiert.

Die Untersuchungen über den Verlauf der Permeabilitätskurve im Gebiet der kleinsten Induktion hat schon Lord Rayleigh 1887 (1) angestellt. Er fand zuerst mit Bestimmtheit, daß die Permeabilität, extrapoliert auf die Feldstärke o, einen endlichen Wert habe. Es ist nun lange Zeit darüber gestritten worden, ob dieser Wert der Permeabilität im Bereiche einer ganz kleinen Feldstärke eine Konstante sei oder eine schwach ansteigende Tendenz habe. Rayleigh fand eine schwach geneigte Gerade, die er durch die Gleichung $\mu = a + b\mathfrak{H}$ darstellte. Für sehr kleine Feldstärken (kleiner als 0,05 Gauß) kann also μ_0 praktisch als konstant angenommen werden. Die älteren Untersuchungen, beispielsweise von Baur (2) und Schmidt (3), brachten weitere Klärungen weder über diese Frage noch über die Bedeutung und Größe des Steigungsmaßes der Geraden. Die Schwierigkeit, solch kleine magnetische Kräfte nachzuweisen und exakt zu messen, des weiteren die ungenügende Entmagnetisierung der Proben mögen wohl die Ursache gewesen sein, daß vor den Untersuchungen von Gumlich und Rogowski (4) 1911 nichts

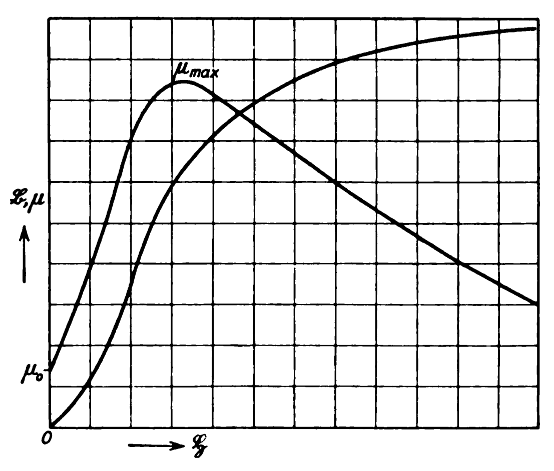


Fig. 1. Normale Magnetisierungs- und Permeabilitätskurve.

wesentlich Neues und Entscheidendes über dieses Gebiet zutage gefördert wurde. Zu erwähnen ist nur eine Arbeit von Panebianco (5), der als Erster die erstaunliche Tatsache fand, daß gewisse Nickel-Eisen-Legierungen eine höhere Anfangspermeabilität besitzen als reines Eisen oder Nickel allein.

Inzwischen hatte R. Gans (6) den Begriff der reversiblen Permeabilität eingeführt, der mit der Anfangspermeabilität (AP) im Zusammenhang steht und daher im folgenden stets mit berücksichtigt werden soll (1907, 1911). Gans suchte auf dem großen Umlauf der Magnetisierungs-

schleife nach einfachen reversiblen Vorgängen, die allen magnetischen Stoffen gemeinsam sein sollen. Er definierte seine reversible Permeabilität (RP) wie folgt:

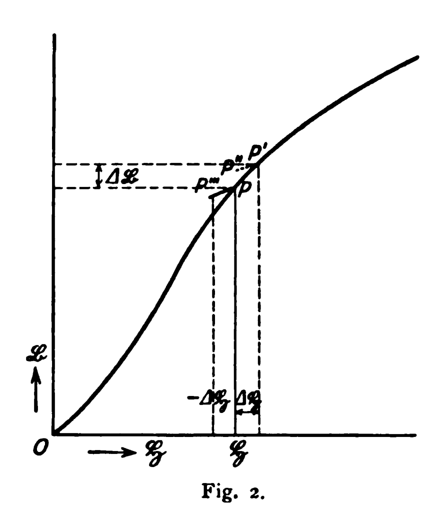


Fig. 2.

Im Punkte P der $\mathfrak{B}\mathfrak{H}$ Kurve (Fig. 2) ist $\mu = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{H}}$. Schreitet man auf dieser Kurve um $\Delta\mathfrak{H}$ weiter, bis P', so steigt $\mathfrak{B}$ um $\Delta\mathfrak{B}$, $\frac{\Delta\mathfrak{B}}{\Delta\mathfrak{H}}$ ist nun verschieden von μ im Punkte P. Geht man

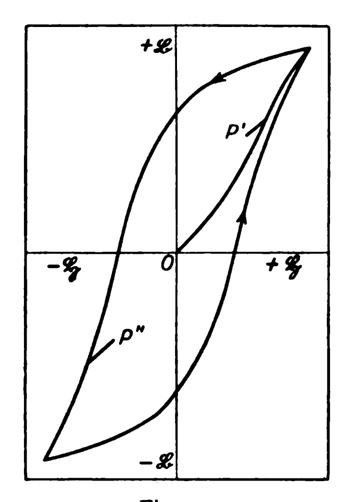


Fig. 3.

nun vom Punkte P' um $\Delta\mathfrak{H}$ zurück, so kommt man nicht mehr auf den Punkt P, sondern auf einen andern, P'', zurück. Anders dagegen, wenn man im Punkte P um $-\Delta\mathfrak{H}$ zurückschreitet. Macht man diesen Schritt genügend klein, so kann man wieder auf P zurückkommen, wobei dieser Schritt aber nicht in die jungfräuliche oder Neu-Kurve fällt, aber auch nicht ihre Tangente darstellt. Stets aber wird man auf einem genügend kleinen $\Delta\mathfrak{H}$ den oben geschilderten „negativen" Schritt immer mit gleichem Ergebnis wiederholen können. Ob dabei dieser Schritt hin und her in Wirklichkeit eine hystereselose

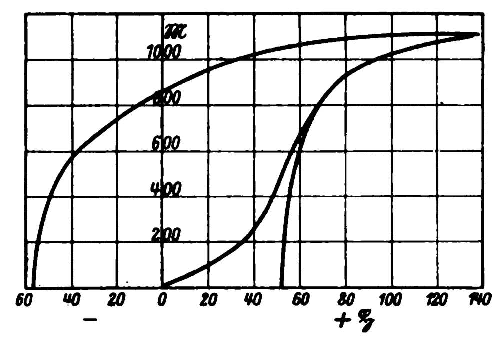


Fig. 4a. Harter Stahl. Magnetisierungskurve.

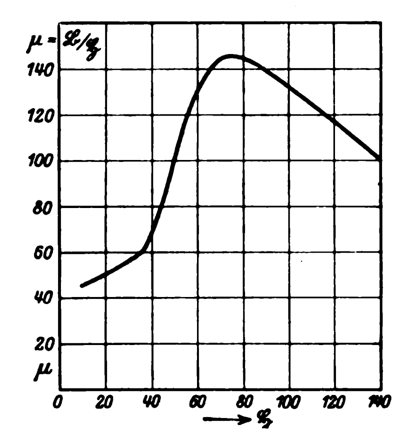


Fig. 4b. Harter Stahl. Permeabilitätskurve.

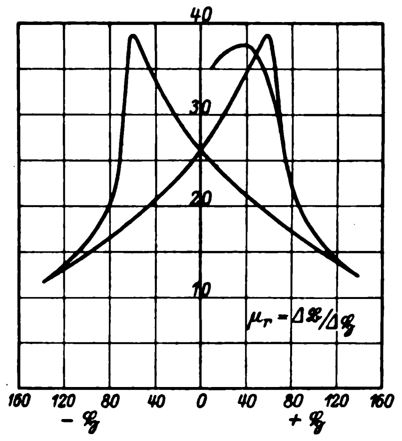


Fig. 4c. Harter Stahl. Kurve der reversiblen Permeabilität.

gerade Linie oder eine spitze Schleife darstellt, läßt Gans fürs erste außer Diskussion, wesentlich ist für seine Definition, daß man an allen Punkten der Magnetisierungskurve solche kleinen reversiblen Schritte machen kann (Fig. 3). So

untersuchte Gans weiter nicht nur diese reversiblen Vorgänge auf der Neu- oder Kommutierungskurve, sondern auf dem ganzen Umlaufe eines Magnetisierungsprozesses. Einige dieser Ergebnisse sind in Fig. 4 a, b, c dargestellt. Die Kurve der reversiblen Permeabilität zeigt einen Verlauf, der zwar nicht die erste Ableitung der Magnetisierungskurve darstellt, aber in bezug auf Neigung und Umkehrpunkte dieselbe Tendenz wie diese hat. Gans untersuchte auch weiter die reversiblen Vorgänge, die auftreten, wenn man in einem gegebenen magnetischen Kreise senkrecht zu dem ursprünglichen Flusse kleine Magnetisierungsschritte macht. Letztere nannte er, im Gegensatz zu der anfangs beschriebenen (longitudinalen) die transversale reversible Permeabilität. Daß nach Gans die reversible Permeabilität (RP) und die Anfangspermeabilität (AP) gleichen Vorgängen im Magnetisierungsprozeß entsprechen, steht ohne Zweifel fest, nur treten mit zunehmender Stärke der Magnetisierung jene reversiblen Prozesse immer mehr gegen die irreversiblen zurück.

I. Meßmethoden.

Zur Bestimmung der magnetischen Anfangspermeabilität ist das Magnetometer wenig geeignet, denn die vom Ellipsoid ausgehenden magnetischen Kräfte sind so schwach, daß sie von den unvermeidlichen Variationen des Erdfeldes überlagert werden und es wohl kaum irgendwo noch möglich ist, störungsfrei zu arbeiten. Auch die Jochmethode wird von Gumlich und Rogowski verworfen, weil es schwierig ist, das Joch und damit auch die Proben völlig zu entmagnetisieren. Gerade für die Messung der Anfangspermeabilität ist es, wie Gumlich und Rogowski gezeigt haben, außerordentlich wichtig, völlig entmagnetisierte Proben zur Verfügung zu haben. Sie beschreiben daher auch einen Entmagnetisierungsapparat, mit dem es ihnen gelingt, unter Verwendung von auf o abklingendem Wechselstrom ihre Proben soweit zu entmagnetisieren, daß sie mit dem Magnetometer keine nachweisbare Magnetisierung mehr zeigen. Auch ruft das Einspannen in das Joch bei den Proben leicht mechanische Spannungen hervor, wodurch die Werte der Anfangspermeabilität sehr beeinflußt werden und nicht reproduzierbar sind. Unvermeidlich ist die magnetisierende Wirkung des Erdfeldes. Man muß sich damit abfinden und die Proben, falls sie in Stab- oder Ellipsoidform verwendet werden, so gut wie möglich in ihrer Längsrichtung senkrecht zum Kraftfeld der Erde aufstellen oder versuchen, durch geeignete Hilfsspulen das Feld der Erde zu kompensieren. Alle diese Schwierigkeiten werden natürlich behoben, wenn man die Proben in der Ringform verwenden kann. Aber nicht alle magnetischen Materialien lassen sich zum Ring biegen und eventuelle Glühbehandlungen erfordern jedesmal ein Neuaufbringen der Bewicklung, was zeitraubend und kostspielig ist. Das umständliche Bewickeln der Proben vermeidet Kelsall (7) durch ein Permeameter, welches auf folgendem Prinzip beruht (Fig. 5): P ist die aus

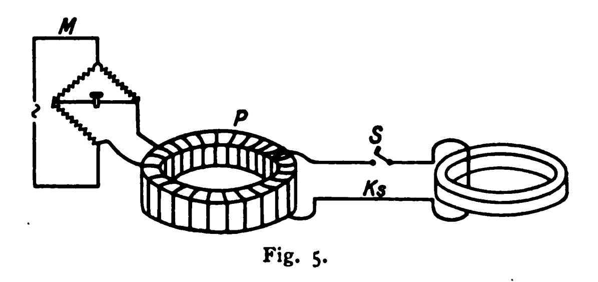


Fig. 5.

vielen Windungen dünnen Drahtes bestehende Wicklung eines aus Dynamoblechscheiben bestehenden Transformators. Mittels einer Meßanordnung M, die an die Klemmen der Wicklung P angeschlossen ist, wird der induktive Widerstand ωL oder die Selbstinduktion des bewickelten Ringes gemessen. Weiter ist um den Ring eine einzige Sekundärwicklung in Form der Schleife KS gelegt. Sobald diese Schleife durch den Schalter S geschlossen wird, fließt in dem Kreise KS ein starker Kurzschlußstrom,

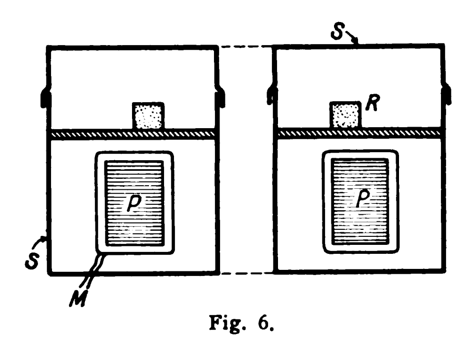


Fig. 6.

der rückwirkend die Induktivität der Primärwicklung P verändert. Steckt man nun durch die Schleife KS einen Ring aus magnetischem Material, so wird infolge der erhöhten Selbstinduktion der Kurzschlußschleife in P mittels der Meßanordnung M ein anderer Selbstinduktionswert gemessen. Aus diesen drei Bestimmungen, Leerlauf, Kurzschluß und Kurzschluß mit eingefügtem Prüfring, läßt sich die Permeabilität des zu prüfenden Ringes ermitteln. In der Praxis wird der Apparat etwa folgendermaßen aufgebaut (Fig. 6). Der Ring mit der Primärwicklung P liegt in einer Kupferbüchse, die einen gut schließenden Deckel hat. Der Boden

und der Deckel sind zentral durchbohrt und durch ein Kupferrohr gut metallisch verbunden. In den oberen Teil der Büchse wird der Probering gelegt. Die Meßwicklung KS der schematischen Fig. 5 wird nun dargestellt durch Boden, Deckel, Mantel und Zentralzylinder. Es liegt also eine einzige Windung gleichzeitig um den Kern der Primärwicklung wie auch um den zu messenden Ring R. Es steht nun nichts im Wege, den oberen Teil des Apparates so auszubilden, daß der Probering einer thermischen Behandlung ausgesetzt werden kann. Man kann also mit dieser Anordnung nicht nur die Permeabilität des Proberinges aus drei Messungen, bei offener, geschlossener und mit Probering gefüllter Büchse ermitteln, sondern kann auch weiter, ohne den Probering irgendwie äußeren Störungen, mechanischen Beanspruchungen aussetzen zu müssen, die Abhängigkeit der Permeabilität von der Temperatur bestimmen. Es ist natürlich darauf zu achten, daß die durch thermische Behandlungen des Proberinges nötigen Leitungen weder magnetische Eigenschaften haben noch eine Ergänzung der Kurzschlußwicklung darstellen. Ein Nachteil haftet der Methode an, nämlich daß die Hystereseverluste des Proberinges nicht gut gemessen werden können, weil die Eisenverluste des Primärkernes in der Meßanordnung so überwiegen, daß der geringe Einfluß der Hystereseverluste des Probekerns sich der Messung und Rechnung entzieht. Weiter ist es erforderlich, wenn man nicht durch die Wirbelströme in dem Probekern falsche Werte erzielen will, daß der Probering weitgehend unterteilt ist. Das Material muß also in Form von dünnem Draht, Band oder gepreßtem und gesintertem Pulver vorliegen. Die Brückenanordnung, beispielsweise eine Giebebrücke, wie sie weiter unten beschrieben werden soll, kann natürlich je nach der Unterteilung des Probekerns mit technischem Wechselstrom von 50 Perioden oder auch mit Telephonfrequenzen betrieben werden. Ist das Material genügend weit unterteilt, so ist eine Messung mit Telephonfrequenzen allen anderen vorzuziehen. Es ist noch nicht bekannt, ob eine solche Permeameter-Anordnung auch zu Messungen mit dem ballistischen Galvanometer verwendet worden ist. Welche Brückenanordnungen im allgemeinen für die Messung von Anfangspermeabilitäten verwendet werden, hängt in erster Linie von der Menge und der Art des zur Verfügung stehenden Materials ab. Sehr viel gebraucht wird eine Brücke nach Giebe (8). Durch Messungen des von dem Eisen hervorgerufenen Verlustwiderstandes in Abhängigkeit von der magnetisierenden Stromstärke und der Frequenz lassen sich in bekannter Weise die Hystereseverluste wie die Wirbelstromverluste des Probestückes trennen. Eine solche Meßanordnung und ein Schema zur Bestimmung dieser Verluste zeigt beispielsweise Jordan 1925 (9). Fig. 7 zeigt eine solche Brücke im Schema. Die

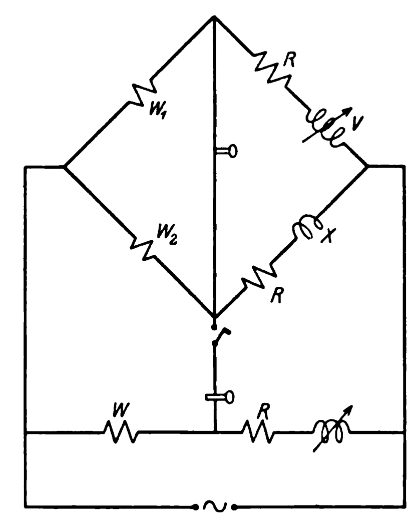


Fig. 7. Giebebrücke mit Schutzschaltung nach Wagner.

Widerstände W_1 und W_2 sind von der Größenordnung 100 bis 1000 Ohm. Das Selbstinduktionsvariometer V muß natürlich eisenfrei und wenn möglich aus unterteilter Litze gewickelt sein. Der Widerstand R muß selbstinduktionsfrei und kapazitätsarm sein. Wagner (10) beschreibt eine Schutzanordnung, die parallel

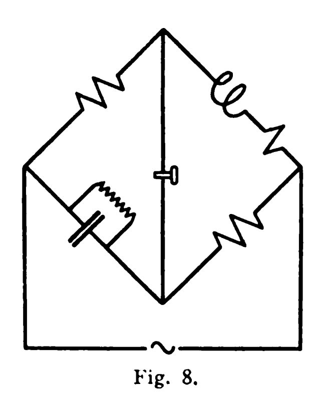


Fig. 8.

zur Stromquelle liegt; sie dient dazu, dem Telephon Erdpotential zu geben. Die Messung des magnetisierenden Stromes im Probering geschieht entweder durch ein Wechselstrominstrument, welches in der Zuleitung zu der ganzen Brückenanordnung liegt, und der auf das Objekt entfallende Strom wird aus der Brückengleichung unter Berücksichtigung des Ohmschen und induktiven Widerstandes ermittelt, oder aber durch ein Thermoelement nach Voege (11) beispielsweise

Tabelle I.

	1	2			3		4		5		6	
	V 126*)	V 120			V 117		V 119		V 122		V 121	
	Elektrolyteisen, Stab geschmied.	Dynamostahl			Dynamostahl		Schwedisches Holzkohleneisen		Schlechter Stahlguß		Stahl	
	ungeglüht	ungeglüht	einmal geglüht	zweimal geglüht	ungeglüht (?)	geglüht	ungeglüht	geglüht	ungehärtet	gehärtet	ungehärtet	gehärtet
C	0,024 %	0,044 %			0,085 %		0,027 %		0,56 %		0,99 %	
Si	0,004	0,004			0,028		0,006		0,18		0,10	
Mn	0,008	0,400			0,380		0,030		0,29		0,40	
P	0,008	0,044			0,029		0,099		0,076		0,04	
S	0,001	0,027			0,024		0,002		0,035		0,07	
$\mathfrak{H}$												
0	250	400	490	320	250	158	214	470	131,5	58,0	72,8	43,2
0,01	300	413	522	351	290	166	222	513	131,8	58,1	72,8	43,2
0,03	420	437	586	433	372	180	242	600	132,1	58,2	72,8	43,3
0,05	560	463	650	540	453	198	266	680	132,5	58,4	72,9	43,4
0,1	975	532	786	872	650	252	322	890	134,6	58,5	73,0	43,6
0,15	1500	590	912	1390	828	330	374	1070	137,0	58,6	73,1	43,8
0,2	2110	638	1040	3030	980	430	430	1225	139,0	58,8	73,3	44,0
0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	144,2	59,0	73,5	44,2
0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	150,4	59,4	73,8	44,5
$\mu_{max.}$	7800	4200	6600	14800	4600	5700	5400	6400	710	170	375	110
Koerzitivkraft	0,475	1,46	0,89	0,37	0,83	0,885	1,06	0,76	7,1	44,3	16,7	52,4
Remanenz	7800	10600	12000	11050	7850	10250	11400	9850	10650	10630	13000	7460
η	0,00068	0,00157	0,00108	0,00054	0,00162	0,00110	0,00131	0,00105	0,00695	0,0271	0,0150	0,0337
$4\pi\mathfrak{J}$	21630	21420	—	21420	21250	21400	21200	21180	20600	20180	19820	17800

*) Die chemische Zusammensetzung und der Wert von $4\pi\mathfrak{J}$ sind einem anderen Stück Elektrolyteisen derselben

oder noch besser durch ein Thermogalvanometer nach Duddell (12) direkt im Brückenzweig des Objektes. Auf eine kurze und induktionsfreie Zuleitung ist hier besonders zu achten. Die vier Brückeneckpunkte sind möglichst nahe aneinander zu legen. Die beiden Brückenwiderstände $W_1 W_2$ werden zweckmäßig aus je einer einzigen Schleife dünnen Manganindrahtes dargestellt. Sind die Proben sehr klein, so ist die Giebebrücke weniger geeignet. U. Meyer (13) beschreibt eine Brückenanordnung (Fig. 8), bei der nach Maxwell eine Selbstinduktion mit einer Kapazität verglichen wird. Eingehende Beschreibungen von Wechselstrombrücken-Anordnungen und den dabei zu beachtenden Maßnahmen sind vor allem zu finden bei Jaeger[14]), bei Hague[15]) und Gumlich[34]).

II. Die Anfangspermeabilität des Eisens und seiner magnetischen Legierungen.

Sieht man von den eingangs erwähnten Arbeiten, die wegen der willkürlich gewählten Proben nur noch historische Bedeutung haben, ab, so stößt man zum ersten Male bei Gumlich und Rogowski 1911 (4) auf eine zusammenfassende Messung aller damals bekannten Eisensorten. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle I dargestellt. Wichtig ist auch, daß Gumlich und Rogowski an denselben Proben mittels der Jochmethode die ganzen Magnetisierungskurven gemessen haben. Aus der Tabelle läßt sich zusammenfassend folgender Schluß ziehen: Kleine Anfangspermeabilität ist verbunden mit großer Koerzitivkraft und kleiner Maximalpermeabilität; der umgekehrte Schluß dagegen, mit großer Maximalpermeabilität auf große AP zu schließen, ist nicht zulässig. Deutlich zeigt die Tabelle den Einfluß der Glühbehandlung. Vor allem sieht man, daß die Silizium-Legierungen, die seit zwei Jahrzehnten in der Dynamo- und Transformatorentechnik eingeführt worden sind, auch als Materialien guter Anfangspermeabilität in Frage kommen. Wesentlich aber für die Bewertung eines Materials ist der mehr oder weniger steile Anstieg der Anfangspermeabilität mit der Feldstärke. Gerade die Nachrichtentechnik verlangt für ihre Materialien eine möglichst große Unabhängigkeit der Induktivität von der Stromstärke und möglichst

Tabelle I.

	7		8		9		10		11	12
	V 118		*Si* 5 C		*Si* 20 C		*Si* 50 C		Nr. 1410	V 136
	Gußeisen		Silizium-Legierungen						Dynamoblech	
			niedrig		mittel		hoch		legiert	normal
	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	geglüht	geglüht	geglüht
C	3,109 %		0,139 %		0,16 %		0,29 %			
Si	3,270		0,43 %		1,93 %		4,45 %			
Mn	0,560		0,07 %		0,09 %		0,12 %			
P	1,050		0,008		0,014		0,018			
S	0,061		0,035		0,044		0,025			
H										
0	69,4	176	182	158	238	223	450	510	528	328
0,01	69,4	176	190	161	251	232	475	560	554	342
0,03	69,5	177	208	173	282	252	522	673	611	374
0,05	69,7	178	230	191	314	272	572	790	668	402
0,1	69,9	180	280	237	400	334	712	1035	804	476
0,15	70,0	183	336	293	474	390	844	1228	930	552
0,2	70,3	186	394	358	547	442	954	1408	1035	622
0,3	70,8	195	—	—	—	—	—	—	—	—
0,4	71,8	206	—	—	—	—	—	—	—	—
$\mu_{max.}$	240	620	2830	2800	2880	2880	3220	4440	4250	3900
Koerzitivkraft	11,4	4,6	1,38	1,23	1,27	1,32	1,25	0,66	0,75	1,0
Remanenz	5100	5300	8200	7050	7750	8450	8200	6000	6580	9800
η	0,0114	0,00437	0,00205	0,00169	0,00210	0,00161	0,00278	0,00086	0,00110	0,00207
$4\pi\mathfrak{J}$	16420	16750	21115	21330	20440	20620	19100	19450	—	—

Herkunft entnommen.

kleine Hystereseverluste. Jordan (l. c.) behauptet einen Zusammenhang der Hystereseverluste im Bereiche der AP. mit dem Steigungsmaß derselben. Er findet folgende Beziehungen:

Ähnlich wie Rayleigh setzt er

$$\mu_1 = \mu_0 + 2\,\nu\,\mathfrak{H}_1$$

wobei μ_1 die Permeabilität bei dem Felde $\mathfrak{H}_1$ darstellt, während $2\,\nu$ das Steigungsmaß ausdrückt. Für L, die Induktivität der Probe, findet er:

$$L = F\,(\mu_0 + 2\,\nu\,\mathfrak{H})$$

worin

$$F = 4\,\pi\,\mathfrak{H}^2 v \cdot 10^{-9} \quad \text{(Formfaktor)}$$
$$\mathfrak{H} = \text{Windungszahl pro cm}$$
$$v = \text{Volumen des Proberinges.}$$

Ersetzt er die tatsächliche Hystereseschleife der AP. durch eine flächengleiche Ellipse, so ergibt sich für den vom Eisen herrührenden mit der Brücke bei der Kreisfrequenz ω gemessenen Widerstand

$$r = F \cdot \frac{8}{3\,\pi}\,\nu\,\mathfrak{H}_1\,\omega.$$

Zwischen zwei bei den Feldstärken $\mathfrak{H}_1$ und $\mathfrak{H}_2$ gemessenen Widerstandswerten r_1 und r_2 und den zugehörigen Induktivitätswerten L_1 und L_2 besteht also folgende Beziehung:

$$L_2 - L_1 = (r_2 - r_1)\,\frac{3\,\pi}{4\,\omega}.$$

Daraus folgt nach Jordan: Die Hystereseverluste im Bereiche der AP. sind umso größer, je größer die Abhängigkeit der AP. von der Stromstärke ist. Zur Kennzeichnung einer Eisenqualität genügt also neben μ_0 die einzige Konstante ν.

Jordan führt in seiner Abhandlung weiterhin an Hand von spärlichen Meßergebnissen und theoretischen Überlegungen eine weitere neue magnetische Konstante ein, die er die magnetische Nachwirkung, ähnlich vorzustellen wie die elastische Nachwirkung, nennt. Seine beigefügte Tabelle, in der er in der Nachrichtentechnik gebräuchliche Magnetmaterialien aufführt, zeigt aber nur für hartes Magnetmaterial eine mit den Hystereseverlusten vergleichbare Nachwirkungsgröße. Der Bereich der Anfangspermeabilität bei den handelsüblichen Eisenmaterialien schwankt also zwischen der Größe von 50 und 500 (s. Tabelle I). Auch die Arbeiten von T. D. Yensen (16), der zum ersten

Male ganz reines Elektrolyteisen im Vakuum schmolz und auf ähnlichem Wege reine Eisen-Siliziumlegierungen herstellte, konnten zwar sehr erstaunlich hohe Maximalpermeabilitäten erzielen, ohne daß die zugehörige Anfangspermeabilität die bisher bekannten Werte bedeutend überschritt. Ein ganz neues Gebiet eröffneten die Untersuchungen von Arnold und Elmen (17) 1923 über die Anfangspermeabilität der Eisen-Nickellegierungen. Schon Panebianco (5) hatte darauf hingewiesen, daß 50 proz. Nickeleisen höhere Anfangspermeabilität hat als die üblichen reinen Eisensorten. Jetzt aber zeigte es sich, daß im Gebiet der sehr hochprozentigen Nickellegierungen noch weit höhere Werte zu erwarten sind. Es ist bekannt, daß das System Eisen-Nickel bei ca. 25 Proz. Nickel einen Umkehrpunkt in der Abhängigkeit der Permeabilität von der Temperatur hat, in dem die Permeabilität reversibel

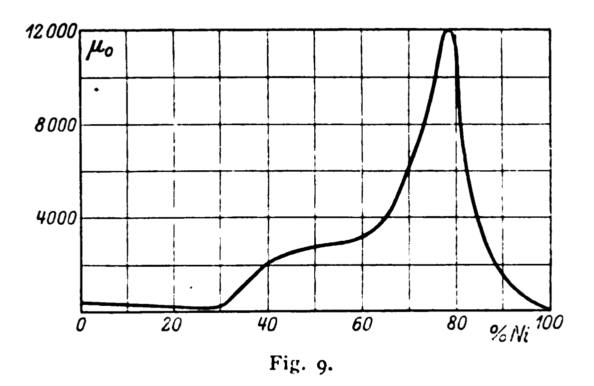


Fig. 9.

bzw. irreversibel verschwindet und wieder auftritt, so daß Nickellegierungen von ca. 25 Proz. Nickel bis zur Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt werden können, um wieder magnetisch zu werden. Unter normalen Verhältnissen sind also 25 proz. Nickellegierungen unmagnetisch. Bei allen Legierungen kleiner als 25 Proz. sind der Temperaturpunkt, bei dem der Magnetismus verschwindet und der Punkt, bei dem er beim Abkühlen wieder auftritt, voneinander verschieden, wobei in der Gegend von 20—25 Proz. Nickel diese Differenz sehr groß wird, so daß das Abkühlen auf Zimmertemperatur überhaupt nicht hinreicht, den Magnetismus wieder erscheinen zu lassen. Bei Legierungen über 25 Proz. *Ni* fallen diese Temperaturpunkte fast zusammen. Erhöht man den Nickelgehalt über 25 Proz. hinaus, so findet man bald ein erhebliches Ansteigen der Anfangspermeabilität. Im Bereiche 40—60 proz. Nickels erreicht sie den erstaunlich hohen Wert von etwa 3000, um dann bei 78,5 proz. Nickel ihr Maximum bei 12000 zu erreichen (Fig. 9.). Jenseits dieses Punktes fällt sie dann sehr schnell auf den Wert des reinen Nickels. Arnold und Elmen (17) untersuchten die Eigenschaften dieser 78 proz. Legierung, die sie Permalloy nannten, näher und fanden, daß sie für alle magnetischen Zwecke ganz hervorragende Eigenschaften zeigt, wie auch aus den weiteren Fig. 10 u. 11 zu ersehen ist. Die

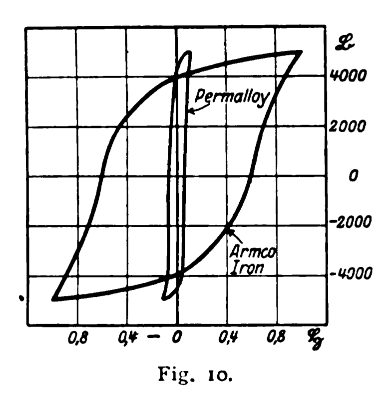


Fig. 10.

Hystereseverluste sind fast verschwindend auch bei großen Feldstärken, die Koerzitivkraft ist verschwindend klein. Bei der Feldstärke von 0,2 Gauß ist das Eisen schon fast gesättigt. Wegen des hohen Nickelgehaltes kommt aber eine Verwendung in der Starkstrom-Elektrotechnik wegen der Kosten des Materials wohl kaum in Frage. Auf seine

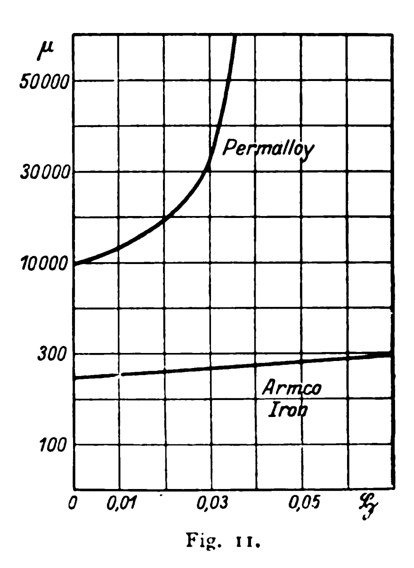


Fig. 11.

Bedeutung für die Schwachstromtechnik wird am Schluß noch zurückzukommen sein. Wichtig ist auch zu erwähnen, daß die Temperaturabhängigkeit dieser 78,5 proz. Legierungen (Permalloy) groß ist und daß nur ganz besondere Maßnahmen den hohen Wert der Anfangspermeabilität ermöglichen lassen. Nach Arnold und Elmen wird der höchste Wert der Anfangspermeabilität erreicht durch erstmaliges Glühen

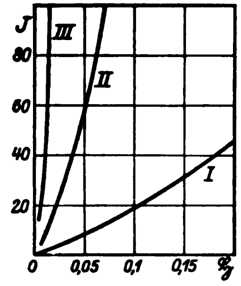


Fig. 12. 65% Ni; 35% Fe.

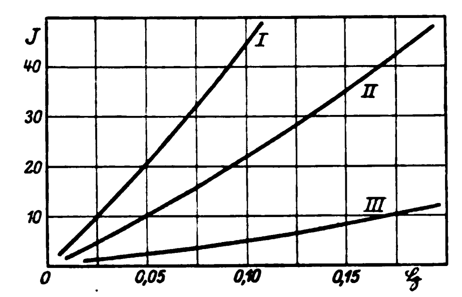


Fig. 13. 84% Ni; 16% Fe.

Kurve I: ohne Zug. Kurve II: $1,39 \cdot 10^8$ dyn/cm². Kurve III: $6,9 \cdot 10^8$ dyn/cm².

auf 900°, darauf folgt ein zweites Glühen auf 600°. Außerordentlich empfindlich ist das Material gegen elastische Spannungen. Überelastische Beanspruchung zerstört den hohen Wert der Anfangspermeabilität fast völlig. Dieser Zusammenhang der magnetischen Eigenschaften mit den mechanischen führte Buckley und Keehan (18) zu weiteren Untersuchungen über die Abhängigkeit der Nickel-Eisenlegierungen von mechanischer Spannung unter gleichzeitiger Magnetisierung. Ihre Ergebnisse (Fig. 12 u. 13) sind kurz folgende: Legierungen über 81 proz. Nickel werden durch mechanischen Zug magnetisch schlechter, während jenseits dieses Gebietes eine Verbesserung auftritt. Im Bereiche von 81 proz. Nickel scheint also ein Umkehrpunkt dieser Eigenschaft zu liegen. Keehan (19) vermutet, daß der Zusammenhang der Magnetostriktion mit diesen beobachteten Tatsachen ein Fingerzeig ist für die Erklärung aller an ferromagnetischen Körpern beobachteten Erscheinungen. Die Theorie, die er darüber aufstellt, ist aber sehr allgemein gehalten ohne quantitative oder mathematische Formulierung.

Tabelle II.

Hystereseverluste.

Material	Dehnung (lb/in²)	Maximum $\mathfrak{B}$	Verluste (erg/cm/cykl.)
84% Ni; 16% Fe	keine	6100	300
	3460	2260¹)	120
81% Ni; 19% Fe	keine	8320	350
	3580	8320	310
78,5% Ni; 21,5% Fe . .	keine	9560	180
	3560	11000	80
65% Ni; 35% Fe	keine	5300¹)	370
	7090	12400	160
45% Ni; 55% Fe	keine	8500¹)	680
	3580	12900	830
Silizium-Stahl		14000	4500
Weiches Eisen		15000	6500
Wolfram-Magnetstahl .		16000	275000
K. S. Magnetstahl . . .		16000	900000

1) Weit von der Sättigung.

Neuerdings wird dem Permalloy auch Chrom in geringen Mengen beigesetzt. Die technische Verwendbarkeit des Materials, nämlich die mechanische Bearbeitbarkeit und der hohe elektrische Widerstand werden neben den magnetischen Eigenschaften durch diesen Zusatz gefördert.

Neuerdings berichtet Campbell (35) über eine Permalloyähnliche Legierung, genannt Mumetall, die einen hohen Prozentsatz Cu neben Ni und Fe enthält. Die AP dieser Legierung beträgt etwa 7000, die Analyse Fe 20,0, Ni 74,0, Cu 5,3, Mn 0,7.

Würschmidt (20) veröffentlicht eine Zusammenstellung der magnetischen Eigenschaften der ganzen Nickel-Eisenreihe, die aber im großen und ganzen die vorgenannten Autoren nur bestätigt.

Über die AP des Nickels, Kobalts und der Heuslerschen Legierungen ist nicht viel bekannt. Die veröffentlichten Messungen sind meistens bei Feldern größer als 1 Gauß gemacht. Man kann durch Extrapolation auf kleine Felder schließen, daß ihre AP. entsprechend ihren übrigen magnetischen Werten klein, vielleicht von der Größenordnung des harten Stahls ist. Panebianco bringt einige Werte für Co und Ni (Tab. III).

Tabelle III.

	K^0	μ^0
Nr. 1 Fe Kahlbaum	14,0	177
8 Fe Merck	11,6	147
5 Nickel	39	50
9 Nickel	5,0	64
10 Kobalt	3,0	39
14 weicher Stahl	10,6	134
Guillaumesche Legierungen		
16 Invar	55	691
17 49 Proz. Ni	43	541
18 22 Ni, 3 Cr	0,22	3,8

Im Zusammenhang mit der AP. und RP. steht auch der von Barkhausen (21) gefundene

Effekt, daß Eisen, welches einem stetig steigenden Magnetfelde ausgesetzt ist, sprungweise magnetisch wird. Der Grundversuch ist folgender: In einer Spule aus vielen Windungen dünnen Drahtes steckt ein Bündel Eisendrähte. Die Spule ist über einen Röhrenverstärker an einen Telephonhörer angeschlossen. Nähert man nun der Spule einen permanenten Magneten, so hört man im Telephon ein Knacken oder Rauschen. Dies deutet darauf hin, daß die Drähte eine sprungweise Änderung ihres Magnetismus erfahren. Die Art der Geräusche wechselt mit dem Drahtmaterial und der Dimension. Barkhausen (22) vermutet mit Recht ein Umklappen von Elementarmagneten im Draht und versucht, die Größenordnung dieser Teilchen zu bestimmen. Er findet, daß sie kleiner als die Kristallite des Materials, aber größer als ein Molekül oder Elementarkubus sein müssen. Weitere Untersuchungen darüber würden sicher wichtige Fingerzeige für die Erforschung des Wesens des Ferromagnetismus geben.

Auch über die Abhängigkeit der AP. von der Temperatur ist zur Zeit noch wenig bekannt. Im allgemeinen nimmt die AP. mit steigender Temperatur zuerst langsam, dann in der Nähe des Umwandlungspunktes sehr schnell zu, um bei Erreichung desselben plötzlich zu verschwinden. Daher rührt wohl auch die Erscheinung, daß manche Eisenproben nach dem Ausglühen hohen remanenten Magnetismus zeigen, der offenbar durch das Erdfeld beim Durchschreiten des Umwandlungspunktes hervorgerufen wurde.

Ob die Alterungserscheinungen, die schon Gumlich und Rogowski (l. c.) beobachteten, auf innere Spannungen, hervorgerufen durch thermischen Wechsel, zurückzuführen sind, ist ungewiß. Gumlich und Rogowski erwähnen nur, ohne Zahlenbelege anzuführen, daß ihre Proben mit der Zeit ein Nachlassen der AP. zeigten. Von remanenten Magneten ist diese Änderung mit der Zeit bekannt. Magnete für Zündapparate und Meßinstrumente werden durch thermische und mechanische Beanspruchung künstlich gealtert. Auch Transformatorenbleche erleiden durch Erwärmen eine Verschlechterung der Permeabilität und eine Vergrößerung der Hystereseverluste. Während Würschmidt (20) den Einfluß der mechanischen Erschütterung auf die Anfangspermeabilität untersuchte, verfolgten Wild und Perrier (23) die zeitliche Änderung der AP. direkt nach einem Entmagnetisierungsprozeß. Während das Entmagnetisieren die AP. im allgemeinen steigert, folgt bald darauf ein Abklingen der Permeabilität in logarithmischer Abhängigkeit von der Zeit. Wild und Perrier untersuchten Eisen- und Stahlsorten, wie sie für Pupinspulen der Nachrichten-Technik verwendet werden. Die zeitliche Alterung faßt sich in die Formel

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 e^{-\lambda t^v}$$

wobei $\Delta\mu$ die gesamte Steigerung der AP. durch den Entmagnetisierungsprozeß, λ die Alterungsgeschwindigkeit darstellt, welche abhängig ist vom Material und der Temperatur (s. Fig. 14). v variiert etwas mit dem Material: 0,5—0,8. Das Altern ist also von verschiedenen Faktoren bedingt, deren genaue Abhängigkeit noch weiterer Untersuchungen bedarf.

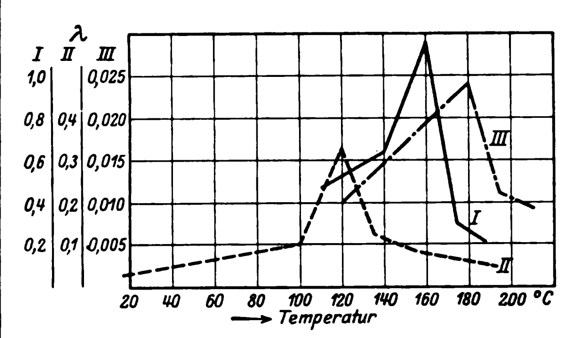


Fig. 14.

III. Die Anfangspermeabilität in der Technik.

Vor allem ist es die Nachrichten-Technik, in der die AP. weitgehende Verwendung findet. In der Telegraphie sind es die Relais und Schreibapparate, deren Magnete von den schwachen Fernströmen gesteuert werden. Die reversible Permeabilität spielt eine Rolle in den polarisierten Relais und in Telephonhörern, wobei der vorgegebene remanente Magnetismus durch wechselweise überlagerte Sprechströme und Telegraphierzeichen nach den Gesetzen der reversiblen Permeabilität vorübergehend geändert wird. Ihre wichtigste Bedeutung hat die Kenntnis der Anfangspermeabilität für die Steigerung der Reichweite von Telephon- und Telegraphenleitungen.

Die Übertragung der Sprachenergie eines Mikrophons von der Größe einiger Milliwatt geschieht in Form von elektromagnetischen Wellen, welche mit endlicher Geschwindigkeit längs der Drahtleitung fortschreiten. Die diesem Vorgang entsprechende Wellenform elektromagnetischer Energie erleidet eine räumliche Dämpfung, die in guter Näherung durch die Formel

$$\frac{Na}{Ne} = e^{2b}$$

dargestellt werden kann. b darf höchstens $= 3.5$ sein, wenn die beschränkte Leistung des Mikrophons im Empfangsapparat noch verständliche

Töne hervorrufen soll. Dabei entfällt ein Teil der Verluste noch auf die Anschlußapparate, so daß für den auf die Leitung entfallenden Teil nur etwa 1,5—2 für b zulässig ist. Weiter ist $b = \beta l$. β nennt man das Dämpfungsmaß der Längeneinheit der Leitung. O. Heaviside (24), der die Ausbreitungsvorgänge des elektromagnetischen Wellenvorganges auf Leitungen untersuchte, fand, daß in erster Näherung die Dämpfung durch folgende Formel dargestellt werden kann:

$$\beta = \frac{R}{2}\sqrt{\frac{C}{L}} + \frac{G}{2}\sqrt{\frac{L}{C}},$$

wobei L die Induktivität, G die Ableitung, C die Kapazität und R den Ohmschen Widerstand der Leitungseinheit darstellt.

$$G = C\omega \operatorname{tg}\delta$$

ergibt sich aus dem Verlustwinkel δ des wirklichen Dielektrikums gegenüber dem idealen. Die beiden Glieder der Dämpfungsformel sind nun verschieden groß, infolgedessen läßt sich durch Steigerung der Induktivität die Dämpfung herabsetzen. Diese Erkenntnis Heavisides führten Pupin (25) und Krarup (26) in die Praxis ein, Pupin dadurch, daß er Regeln aufstellte, in welchen Abständen und in welchen Größen Selbstinduktionsspulen in die Fernsprechleitungen einzubauen seien; denn eine mit Spulen belastete Leitung stellt, wie unter andern K. W. Wagner (27) dargestellt hat, einen sogenannten Kettenleiter dar, der je nach Größe seiner Selbstinduktion und Kapazität eine Grenzfrequenz besitzt, oberhalb welcher er einen unendlichen Widerstand besitzt, so daß Sprachströme von solchen Frequenzen nicht mehr durchgelassen werden. Krarup (26) sprach den Gedanken aus, die Induktivität der Leitung durch Umwickeln des Kupferleiters mit Material hoher Anfangspermeabilität zu steigern. Während für solche Materialien anfangs nur weiches Eisen zur Verfügung stand, hat sich in den letzten Jahren die Nachrichten-Technik mit neuen Legierungen höherer Anfangspermeabilität, nämlich Spezial-Silizium- und Nickellegierungen, beschäftigt und dadurch weitere Verbesserungen der Reichweite erzielt. Bei den Spulen der Pupinleitungen ist es von Wichtigkeit, daß die Vorteile, hervorgerufen durch die Steigerung der Induktivität, nicht verloren gehen durch den Widerstand der Spulenwicklung, sowie durch den Widerstandszuwachs, hervorgerufen durch Hysterese und Eisenverluste im magnetischen Material. Während nun die Hystereseverluste proportional mit der Frequenz steigen, steigen die Wirbelstromverluste quadratisch mit der Frequenz. Dieses hat zur Folge, daß für die höheren Frequenzen die Dämpfung größer ist als für die niederen. Natürlich, wie aus der Formel für die Ableitung zu erkennen ist, ist auch die Ableitung nicht frequenzunabhängig. Im Idealfalle, wobei

$$\frac{R}{L} = \frac{G}{C},$$

würden die elektromagnetischen Wellen keine Verzerrung erleiden, indem nämlich der induktive und kapazitive Anteil gleich stark gedämpft wird. Im andern Falle aber erleiden die elektromagnetischen Wellen eine Formverzerrung, die allerdings, wenn sie nicht allzu große Werte erreicht, für das menschliche Ohr unmerkbar ist, da dasselbe in der Lage ist, auch verzerrte Klangbilder sinnvoll auszulegen. Wichtig dagegen ist die verzerrungsfreie Wiedergabe des Schwingens in der Telegraphie. Auch hier ist es gelungen, durch Steigerung der Induktivität die Telegraphiergeschwindigkeit erheblich zu steigern. Außer einzelnen kleineren Kabeln ist beispielsweise das neue Telegraphenkabel Amerika—Azoren—Deutschland, welches auf der ersten Strecke schon verlegt ist, während die zweite Strecke Azoren—Deutschland noch in Arbeit ist, mit einer Umspinnung von Permalloy umgeben. Nach vorliegenden Nachrichten ist die Steigerung der Telegraphiergeschwindigkeit, die natürlich auch eine Vervollkommnung der Schreibapparate bedingt, etwa die siebenfache (K. W. Wagner (33)). Die Entwicklung der Pupinspulen führte von der einfachen Induktionsspule mit einem Kern aus Transformatorenblech, wobei der magnetische Weg entweder offen oder geschlossen war, über Magnetkerne aus dünnem Draht und Band von besonders geringen Hysterese- und Wirbelstromverlusten schließlich zu einer ganz neuen Magnetkernform, dem Staub- oder Massekern. Speed und Elmen (31) beschreiben zuerst diesen in Amerika schon seit längerer Zeit eingeführten Typ. Pulverförmiges Elektrolyteisen wird mit geeignetem Isoliermaterial überzogen und in Preßformen unter außerordentlich hohen Drukken (bis zu 14000 kg qcm) zu kompakten Magnetkernen gepreßt. Der außerordentlich hohe Druck verleiht dem Magnetkern eine genügende mechanische Festigkeit. Durch geeignete Isoliermaterialien kann trotzdem zwecks Unterdrückung der Wirbelströme ein genügend hoher spezifischer Widerstand erzielt werden, während die Permeabilität natürlich von der Größe der Zwischenräume aus unmagnetischem Material in Richtung des magnetischen Flusses, also in erster Annäherung vom spezifischen Gewicht des Produktes abhängt. Das Interessante dabei ist, daß durch die außerordentliche Höhe des Druckes das Magnetmaterial eine außerordentliche Härtesteigerung erleidet, die sich magnetisch dadurch auswirkt,

daß die Hystereseverluste des Kernes kleiner sind als die des reinen Ausgangsmaterials. In Deutschland wurden ähnliche Wege beschritten, auch dort ging man bei allen großen Fernkabelleitungen zum Staubkern über. An Stelle der Härtung durch hohen Druck ging man vorzugsweise von gehärtetem Material aus und suchte dieses Material durch geeignete Binde- und Mischanordnungen zu kompakten Kernen zu verarbeiten [s. Ehlers (32) u. a.]. Die AP. dieser Staub- oder Massekerne ist neuerdings nur von der Größenordnung von etwa 20—30, und zwar deshalb, um durch Einschaltung genügend hohen magnetischen Widerstandes die reversible Permeabilität des Kerns so zu beeinflussen, daß sie von der AP. bei jedbeliebiger übergelagerter Magnetisierung nur wenig abweicht. Nähere Angaben über die Probleme der Nachrichten-Technik sind zu finden bei Breisig (28), U. Meyer (29) und im Sammelheft „Das Fernsprechen im Weitverkehr (30)". Die ungeheure Ausdehnung des Fernsprechnetzes in allen Kulturstaaten hat natürlich zur Folge, daß die daran interessierte Industrie in erster Linie an den Untersuchungen über die AP. der Eisenmaterialien beschäftigt ist, wodurch andererseits aber auch der reinen physikalischen Forschung neue Aufgaben und Ziele gewiesen werden.

Literatur.

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **23**, S. 225, 1887.
2) C. Baur, Wied. Ann. **11**, S. 399, 1880.
3) W. Schmidt, Wied. Ann. **54**, S. 655, 1895.
4) E. Gumlich u. W. Rogowski, Ann. d. Phys. **34**, S. 235, 1911; Elektrotechn. Zeitschr. S. 180, 1911.
5) Panebianco, Berichte der Ac. Neapel 1910.
6) R. Gans, Ann. d. Phys. **22**, S. 481, 1907; **23**, S. 399, 1907; **27**, S. 1, 1908; **29**, S. 301, 1909; **33**, S. 1065, 1910; Physik. Zeitschr. **11**, S. 988, 1910; **12**, S. 1053, 1911. Elektrotechn. Zeitschr. S. 523, 1907.
7) G. A. Kelsall, Journ. of the optical Society of Am. and Review of Scientific Instr. Vol. 8, N. 5; Vol. 8, Nr. 2, 1924; U. S. Patent 1, 457, 438; 1, 1, 296, 813.
8) E. Giebe, Zeitschr. f. Instr. **31**, S. 6, 1911.
9) H. Jordan, El. Nachr. Techn. **1**, S. 7, 1924.
10) K. W. Wagner, Elektrotechn. Zeitschr. **32**, S. 1001, 1911; **34**, S. 186, 613, 649, 1913; Physik. Zeitschr. **13**, S. 368, 1912.
11) W. Voege, Elektrotechn. Zeitschr. S. 467, 1906.
12) W. Duddell, Phil. Mag. (6) **8**, 91, 1904.
13) U. Meyer, El. Nachr. Techn. S. 29, 1924.
14) W. Jaeger, Elektr. Meßtechnik, Leipzig, II. Aufl., 1923.
15) B. Hague, Alternating Current Bridge Methods. London 1923.
16) T. D. Yensen, Bulletin University of Illinois, N. 72, 1924; N. 83, 1915; Journ. of Am. Inst. of El. Eng. S. 396, 1920.
17) H. D. Arnold u. G. W. Elmen, Journal Franklin Inst. 195, 621, 632, 1923; Electrician S. 672, 1923.
18) O. E. Buckley u. L. W. Mc. Keehan, Phys. Review Vol. 26, S. 261, 1925.
19) Mc. Keehan, Phys. Review Vol. 26, S. 274, 1925.
20) Würschmidt, Zeitschr. f. Phys. **12**, S. 128, 1922; Kruppsche Monatshefte 1925.
21) H. Barkhausen, Phys. Zeitschr. **20**, S. 401, 1919.
22 —, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, S. 518, 1924.
23) G. Wild u. A. Perrier. Techn. Mitt. d. schweizerischen Telegr. Verwalt. **3**, Heft 6, S. 189. 1925.
24) O. Heaviside, Electromagnetic Theory, Bd. I. London 1893.
25) M. Pupin, Transactions of the Amer. Inst. of El. Eng. **17**, 445, 1901.
26) E. Krarup, Elektrotechn. Zeitschr. 1902, S. 344.
27) K. W. Wagner, Archiv f. Elektrotechn. **3**, 315, 1915; Archiv f. Elektrotechn. **8**, 62, 1919.
28) F. Breisig, Theoretische Telegraphie. 2. Auflage. Braunschweig 1923.
29) U. Meyer in Lehrbuch der techn. Physik, herausgegeben v. Gehlhoff, **2**, 723, 1926. Leipzig.
30) Das Fernsprechen im Weitverkehr. Herausgegeben vom Reichspostministerium. Verlag W. Ernst & Sohn. Berlin 1923.
31) B. Speed u. G. W. Elmen, Journ. of Amer. Inst. of El. Eng. 596, 1921.
32) W. Ehlers, Zeitschr. f. techn. Physik 589, 1925; El. Nachrichtentechn. 121, 1925.
33) K. W. Wagner, El. Nachrichtentechn. 114, 1924.
34) E. Gumlich, Magnetische Messungen. Braunschweig 1918.
35) D. F. Campbell, Iron and Steel Inst. Vol. 102, Nr. II, S. 69, 1925.

Köln-Mülheim, im Mai 1926.

(Eingegangen 25. Mai 1926.)

Personalien.

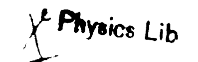
(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Deutschen Technischen Hochschule Brünn Dr. Karl Kürschner für organische Chemie, insbesondere Holzchemie.

Ernannt: Der Honorarprofessor für Hochspannungstechnik an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Adolf Matthias und der Privatdozent der Physik an der Universität Berlin Dr. Richard Becker zu ord. Professoren an der Technischen Hochschule daselbst, der Privatdozent an der Universität München Dr. Georg Wentzel zum planmäßigen a. o. Professor der mathematischen Physik an der Universität Leipzig, Dr. G. H. Christie zum Dozenten für Chemie an den Durham Colleges, Ch. B. Dicks jr. zum assist. Professor für technische Chemie an der Tulane Universität in New Orleans, Universitätsstipendiat Dr. O. Hassel zum Dozenten der physikalischen Chemie an der Universität Oslo, der Professor für physikalisch-chemische Forschung am Mass Institute of Technology Dr. Frederick G. Keyes zum ord. Professor an der Brown University in Providence, der Dozent für Chemie am Royal Technical College in Glasgow Dr. E. C. Pickering zum Leiter der Chemie-Abteilung am Polytechnikum in London, als Nachfolger von H. Lambourne, der Direktor der School of Chemistry wurde, Dr. R. Adam zum Leiter der chemischen Abteilung der Universität von Illinois in Urbana, als Nachfolger des in den Ruhestand getretenen Professor William Albert Noyes.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.





Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 17. Ausgegeben am 1. September 1926. 27. Jahrgang.

No. 717. Printed in Germany.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Besprechungen:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 17. 1. September 1926. 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 19 am 10. September 1926.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Erwiderung zu der Arbeit von Herrn Běhounek in Heft 16 dieser Zeitschrift.

Von Werner Kolhörster.

Herr Běhounek hatte seinerzeit[1]) über Absorptionsversuche an der Höhenstrahlung mit Blei berichtet, die er in St. Joachimstal angestellt hatte. Sie führten zu negativen Ergebnissen, so daß Herr Běhounek glaubte, die Höhenstrahlung durch die Strahlung der bekannten radioaktiven Niederschläge erklären zu müssen. Auf die Bedenken gegen diese Versuche und Folgerungen hatte bereits Herr Hess[2]) hingewiesen, und ich hatte gelegentlich[3]) dazu noch angeführt, „daß alle Absorptionsversuche mit Blei bisher keine eindeutigen Ergebnisse geliefert haben". Dazu zitierte ich Gish[4]), Hoffmann[5]) sowie Otis und Millikan[6]).

Herr Běhounek meint nunmehr (siehe vorstehende Arbeit), daß das „seiner Ansicht nach nicht ganz richtig ist".

1. Betreffs der Arbeit von Gish zunächst eine Vorbemerkung: Herr Běhounek gibt an, daß er sie nur aus meinem Referate[7]) kennt. Dies war, soweit ich mich erinnere, eine Übersetzung des Originals, die ich fast wortgetreu wegen der Kürze der Notiz gab. Wenn sich also Herr Běhounek über die Unzulänglichkeit meines Referates zu beklagen scheint, so muß er sich schon an Gish selber halten. Eine Einsicht in das Original der Arbeit hätte wohl seine diesbezüglichen Bemerkungen gegen mich erübrigt.

2. Wenn sodann Herr Běhounek selbst darauf hinweist, daß die Resultate von Gish so verschiedene Werte des Absorptionskoeffizienten ergeben, so geht doch daraus klar hervor, daß diese Absorptionsversuche mit Blei keine eindeutigen Ergebnisse geliefert haben.

3. Bezüglich der zitierten Arbeit von Hoffmann[1]) braucht nur an die weiteren Arbeiten von Herrn Hoffmann[2]) erinnert zu werden, insbesondere an eine soeben veröffentlichte Notiz[3]). In dieser schreibt Herr Hoffmann wörtlich: „Eigene Messungen führten mich zunächst auch zu dem gleichen Resultat wie Millikan, daß innerhalb der Beobachtungsfehler keine Ultra-γ-Strahlung zu konstatieren sei". Das war also das gleiche Ergebnis, wie es Herr Běhounek erzielt hatte. Herr Hoffmann fährt dann fort: „Erst im vergangenen Monat brachten weitere Apparaturverbesserungen den einwandfreien Nachweis, daß doch ein kleiner aber deutlicher Strahlungrest extremer Härte auch bei Bleimessungen übrig bleibt".

Man sieht, daß auch hier die Absorptionsversuche an Blei bisher keine eindeutigen Ergebnisse geliefert hatten.

4. Dasselbe war bei den Bleiabsorptionsversuchen von Otis und Millikan[4]) der Fall, worauf ja Herr Hoffmann ebenfalls hinweist. Otis und Millikan fanden damals mit Blei

1) F. Běhounek, Physik. Zeitschr. **27**, 8, 1926.
2) V. F. Hess, Physik. Zeitschr. **27**, 159, 1926.
3) W. Kolhörster, Phys. Ber. **27**, 8, 1926.
4) W. Gish, Phys. Rev. **13**, 155, 1919.
5) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **26**, 669, 1925.
6) Russell M. Otis u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **23**, 778, 1924.
7) W. Kolhörster, Phys. Ber. **7**, 52, 1926.

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **26**, 669, 1925.
2) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **27**, 291, 1926.
3) G. Hoffmann, Die Naturwissenschaften 1926, Heft 14.
4) Russell M. Otis u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **23**, 778, 1924.

als Absorber nicht die Höhenstrahlung, deren Existenz Millikan erst durch Wasserabsorptionsversuche 1926 bestätigen konnte[1]).

5. Nach alledem bleibt also völlig zu Recht bestehen, daß die Absorptionsversuche mit Blei bisher keine eindeutigen Ergebnisse geliefert hatten.

6. Herrn Běhounek scheinen einige neuere Arbeiten, z. B. von Millikan[1]), noch nicht im einzelnen bekannt gewesen zu sein, sonst würde er sich wohl kaum gewundert haben, daß ich Millikan zitiere; denn Millikans[1]) Werte des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung an Wasser ($1{,}8$—$3{,}0 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$) von 1926 sind nahezu identisch mit den von mir 3 Jahre früher gefundenen ($1{,}6$—$2{,}7 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$) und Myssowsky und Tuwim[2]) geben auch Werte, die nicht viel von diesen abweichen, obwohl sie nur in Seehöhe, also unter viel ungünstigeren Bedingungen beobachten konnten. Auf meine Zusammenstellung über die bisher gemessenen Werte des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung[3]) sei daher Herr Běhounek freundlichst verwiesen.

7. Ferner möchte ich Herrn Běhounek auf eine Arbeit des Herrn Hess[4]) aufmerksam machen, in welcher dieser die Millikanschen Ballonversuche einer Kritik unterzieht; danach ist es beinahe selbstverständlich, daß die Ballonversuche von Millikan und Bowen nicht im Einklang mit den meinen sein können. In meiner soeben erschienenen Entgegnung[5]) gegen Millikan, sowie in meiner Kritik seiner Ballonversuche[6]) habe ich dargetan, daß diese soviel besprochenen Versuche ein sehr zweifelhaftes Ergebnis gebracht haben, nämlich nur einen einzigen, von Temperatureffekten entstellten Mittelwert der Höhenstrahlung über eine noch dazu ganz unbestimmte Höhe zwischen 5 und 15,4 km. Allerdings ist diese Arbeit von Millikan und Bowen[7]) so gehalten, daß erst bei genauem Studium dies Ergebnis klar hervortritt. Mich wundert daran nur, daß ein solcher Wert überhaupt noch in einer gewissen Übereinstimmung mit meinen rund 1000 wohldefinierten Mittelwerten meiner Ballonhochfahrten ist.

8. Herr Běhounek bemängelt ferner, daß ich für die Werte des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung in Wasser Werte zwischen 5 und $1{,}6 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$ gegeben habe. Dazu muß ich bemerken, daß die auf meinen Ballonfahrten aus den Jahren 1913 und 1914 an Luft gemessenen Absorptionskoeffizienten nicht ohne weiteres mit den 1923 von mir an Wasser- und Eisabsorption bestimmten zu vergleichen sind. Denn wie ich a. a. O.[1,2]) dargetan habe, kommt dem Absorptionskoeffizienten einer so harten Strahlung nur die Bedeutung einer Art Rechnungsgröße zu, solange wir nicht imstande sind, die bei der Absorption eintretenden Vorgänge mathematisch zu erfassen. Daher sind z. B. die höchst beachtenswerten Arbeiten von Ahmad und Stoner, da sie sich nur auf 1 cm bleigefilterte γ-Strahlen beziehen, leider nicht ohne weiteres auf die bei der Höhenstrahlung obwaltenden Vorgänge direkt übertragbar, und diesbezüglichen Rechnungen wird man höchstens qualitative Bedeutung beimessen können.

Im übrigen sei hierzu noch auf die Arbeiten von Hess[3]), Seeliger[4]), Linke[5]) und v. Schweidler[6]) verwiesen.

1) R. A. Millikan, Proc. Nat. Science 18, 48, 1926.
2) L. Myssowsky u. L. Tuwim, Zeitschr. f. Phys. 35, 299, 1925.
3) W. Kolhörster, Zeitschr. f. Phys. 36, 147, 1926.
4) V. F. Hes, Physik. Zeitschr. 27, 405, 1926.
5) W. Kolhörster, Ann. d. Phys. 80, 621, 1926.
6) W. Kolhörster, Zeitschr. f. Phys. 38, 404, 1926.
7) R. A. Millikan u. J. S. Bowen, Phys. Rev. 27, 353, 1926.

1) W. Kolhörster, Zeitschr. f. Phys. 36, 147, 1926.
2) W. Kolhörster, Ann. d. Phys. 80, 621, 1926.
3) V. F. Hess, Physik. Zeitschr. 27, 405, 1926.
4) R. Seeliger, Münch. Ber. 1918, S. 1.
5) F. Linke, Meteorol. Zeitschr. 33, 157, 1916.
6) E. v. Schweidler, Elster- und Geitel-Festschrift, S. 411. Braunschweig 1915.

(Eingegangen 31. Juli 1926.)

Temperaturempfindlichkeit der Dielektrizitätskonstanten von CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 im dampfförmigen Zustande.

Von R. Sänger.

I. Theoretische Grundlagen.

Zwischen der Polarisation $\mathfrak{P}$ und dem am Molekül angreifenden inneren Feld $\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \nu\mathfrak{P}$ ($\mathfrak{E}$ das äußere wirkende Feld) besteht die phänomenologische Beziehung

$$\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\nu(\varepsilon - 1) + 4\pi}\mathfrak{F}, \qquad (1)$$

darin bedeutet ν die Konstante des inneren Feldes.

Molekular erhalten wir die Polarisation nach der Debyeschen Dipoltheorie (1)

$$\mathfrak{P} = N\left(\gamma' + \frac{1}{3}\frac{\mu^2}{kT}\right)\mathfrak{F}. \qquad (2)$$

(N die Anzahl der Moleküle pro cm^3, μ das permanente Moment des Moleküls, k die Boltzmannsche Konstante.) Hiebei liegt folgender Gedanke zugrunde: Fällt der Schwerpunkt der

negativen Ladungen nicht zusammen mit dem Schwerpunkt der positiven Ladungen, ist also auf diese Weise das Molekül mit einem festen elektrischen Dipol ausgerüstet, so versucht es sich in die Feldrichtung einzustellen, wird aber darin von der Temperaturbewegung gestört. Im Mittel wird sich eine Gleichgewichtslage herstellen. Unter Zugrundelegung des Boltzmann-Maxwellschen Verteilungsgesetzes berechnete Debye das mittlere Moment eines Moleküls

$$\overline{\mathfrak{m}} = \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT} \cdot \mathfrak{F},$$

wobei in klassischer Weise mit einer stetigen Verteilung der Dipolachsen um das äußere Feld gerechnet wird. Zu $\overline{\mathfrak{m}}$ kommt noch der Beitrag von der Deformierbarkeit des Moleküls

$$\mathfrak{m}' = \gamma' \mathfrak{F}$$

(γ' Polarisierbarkeit des Moleküls).

Pauli (2) hatte früher für den Spezialfall zweiatomiger Dipolmoleküle vom Typus HCl die Verhältnisse quantentheoretisch untersucht, mit dem Resultat, daß statt des Faktors $1/3$ der größere Faktor 1,5367 zu setzen ist. Zu einem noch etwas andern Faktor kommt Pauling nach Einführung von halbzahligen Quanten. Letzthin hat aber Pauli zusammen mit L. Mensing (3) gezeigt, daß man bei einer quantenmechanischen Behandlung desselben Problems nach Born-Heisenberg bei hoher Temperatur zum gleichen Faktor $1/3$ kommt, wie bei der klassischen Rechnung. Und soeben hat auch C. Manneback (4) die gleiche Rechnung auf Grund der Schrödingerschen Mechanik durchgeführt und ist zum selben Resultat gekommen. Wir werden demnach für den Spezialtypus HCl den Faktor $1/3$ als gesichert betrachten können. Für andere Typen liegen noch keine umfassenden quantentheoretischen Rechnungen vor. Wir benützen deshalb auch hier den klassischen Faktor $1/3$.

Die Gleichung (2) ergibt nun zusammen mit (1) die Debyesche Beziehung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\nu(\varepsilon - 1) + 4\pi} = N\left(\gamma' + \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT}\right). \tag{3}$$

Bei Gasen genügender Verdünnung spielt das innere Feld keine Rolle mehr, was in der Beziehung (3) formell dadurch zum Ausdruck kommt, daß $\nu(\varepsilon - 1)$ gegenüber 4π vernachlässigt werden kann. So werden wir für Gase und Dämpfe die Beziehung (3) in der Form

$$\varepsilon - 1 = 4\pi N\left(\gamma' + \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT}\right) \tag{4}$$

geben können.

Grundsätzlich sei betont, daß in obiger Betrachtung vorausgesetzt wird, daß zwischen den Molekülen keine Kräfte auftreten, daß also die Assoziation der Moleküle, welche neuerdings elektrisch gedeutet wird, vollständig vernachlässigt wird, und demnach auch die Polarisierbarkeit des Moleküls unabhängig von der Dichte angenommen werden kann. Wie stark dies speziell bei Flüssigkeiten die Verhältnisse beeinträchtigen kann, habe ich jüngst in einer Notiz dargetan (5). Bei Gasen ist die Theorie durch das Experiment restlos bestätigt worden; hauptsächlich seien erwähnt die Messungen von Jona (6) und Zahn (7). Die Dielektrizitätskonstante wurde dabei bei verschiedenen Temperaturen unter Atmosphärendruck bestimmt. Die Dichte ϱ, die für die Ermittlung der Molekülzahl $N = \frac{N_0}{M} \cdot \varrho$ (N_0 = Loschmidtsche Zahl, M = Atomgewicht) notwendig ist, wird in gastheoretischer Weise bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit soll die experimentelle Grundlage der Theorie erweitert und hauptsächlich die Anwendung auf Dämpfe erprobt werden.

Es steht zu erwarten, daß eine Disymmetrie in der chemischen Formel eines Moleküls sich dadurch elektrisch äußern wird, daß ein permanentes elektrisches Moment auftritt, welches durch den Temperaturgang der Dielektrizitätskonstanten nachgewiesen werden kann. Beispiele für diesen Zusammenhang liefern einige neuere Arbeiten von Errera (8). Unsere Messungen wurden vom gleichen Gesichtspunkte aus unternommen. Der Unterschied besteht wesentlich darin, daß hier alle Versuche an Gasen ausgeführt wurden, bei denen die Schwierigkeiten, welche mit der Berechnung und Interpretation des molekularen Feldes verknüpft sind, nicht auftreten. Als Versuchsobjekt wurde die Reihe CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 gewählt, in der Annahme, daß die Endglieder sich als symmetrisch, dipolfrei erweisen und permanente Momente nur bei den Mittelgliedern auftreten würden.

Da im Falle von Dämpfen die Dichte ϱ auch mit der van der Waalsschen Korrektur nicht hinreichend genau ermittelt werden kann, wurden die Versuche bei konstanter Dichte ausgeführt, d. h. die gesamte Molekülzahl festgehalten. Dies ist im Sinne der Debyeschen Theorie auch die einwandfreie Versuchsanordnung. Die Dielektrizitätskonstante wird demnach bei verschiedenen Temperaturen gemessen, wobei der zu untersuchende Dampf während der ganzen Versuchsreihe abgeschlossen gehalten wird. Natürlicherweise ändert sich dabei der

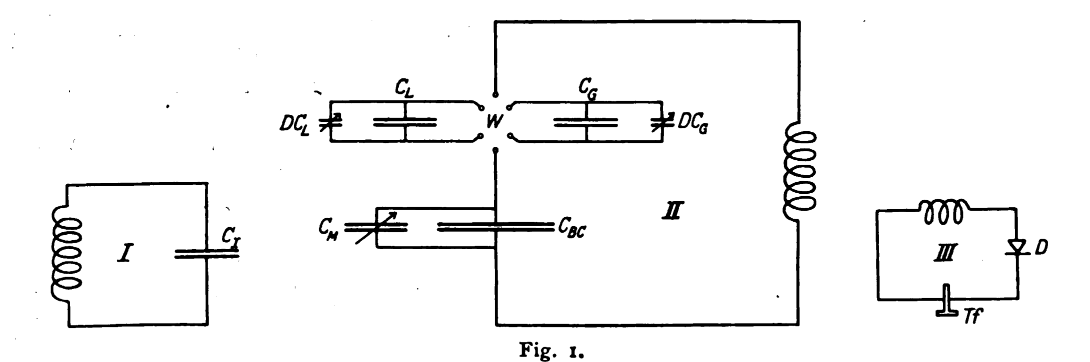


Fig. 1.

Druck des Dampfes; er ist bei jeder Temperatur einer Versuchsreihe bestimmt worden. Gelten die idealen Gasgesetze, so sollte der Quotient $\frac{T}{p}$ sich als konstant erweisen, was nur beim Methan über das ganze Temperaturgebiet und bei Methylchlorid in der oberen Temperaturstufe zutraf.

Wird nun die Molekülzahl N konstant gehalten, so fordert die Beziehung (4) das lineare Gesetz

$$\varepsilon - 1 = A + B \cdot \left(\frac{1}{T}\right). \tag{5}$$

$A = 4\pi N \gamma'$, $B = 4\pi N \frac{\mu^2}{3k}$ bedeuten darin konstante Größen.

In der vorliegenden Arbeit sind die Konstanten A und B aus dem experimentellen Verlauf von $\varepsilon - 1$ als Funktion der reziproken Temperatur vermittelst der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt und hierauf aus B auf das Moment des Moleküls geschlossen worden.

Um μ aus der Konstanten B zu ermitteln, ist die Molekülzahl N erforderlich; diese bestimmen wir nach dem idealen Gasgesetze, wodurch zwar ein Fehler im Zahlenwert des gerechneten elektrischen Momentes resultiert, der aber hier vernachlässigt werden kann. Ist p der zu einer beliebigen Temperatur T der Versuchsreihe gehörende Druck, so wird

$$N = \frac{N_0}{R} \frac{p}{T}$$

(R = Gaskonstante), oder also, da $k = \frac{R}{N_0}$

$$N = \frac{1}{k} \frac{p}{T}. \tag{6}$$

Indem wir dies in den Ausdruck für die Konstante B einführen, erhalten wir für das elektrische Moment des Moleküls

$$\mu = k \sqrt{\frac{3}{4\pi} \frac{T}{p} \cdot B}. \tag{7}$$

Wird p im Hinblick auf unsere Experimente in cm Hg ausgedrückt, so rechnet sich das Moment des Dipols

$$\mu = 0{,}5814 \cdot 10^{-18} \sqrt{\frac{T}{p_{Hg}} \cdot B}. \tag{8}$$

Die Konstante A der Beziehung (5) stellt das optische Glied dar. Wir haben deshalb bei jeder einzelnen Substanz, sofern Messungen vorliegen, den Brechungsexponenten n für eine möglichst große Wellenlänge des Lichtes in Vergleich gezogen. Da aber gerade Dipolsubstanzen im Ultraroten Absorptionsbanden zeigen, werden wir keine absolute Übereinstimmung zwischen $n^2 - 1$ und A erwarten dürfen. Für dipolfreie Substanzen dagegen wird $n^2 - 1$ sehr nahe dem Werte $\varepsilon - 1$ kommen müssen.

II. Die Apparatur.

Zur Ermittlung der kleinen kapazitiven Veränderungen des Gaskondensators, hervorgerufen durch die dielektrischen Eigenschaften des Gases, wurde die bekannte Schwebungsmethode verwendet, die erstmals von Preuner u. Pungs (9) und Herweg (10) benützt wurde. Die Schwingungskreise sind in Fig. 1 schematisch dargestellt.

Der Vergleichsschwingungskreis I, wie der Meßkreis II werden erregt durch Röhrensender R. S. 59 von Telefunken. Diese werden mit je 5 Akkumulatoren gespeist; die Anodenbatterie 600 Volt ist gemeinsam. Damit beide Kreise vollständig frei voneinander schwingen, wird dafür Sorge getragen, daß beide mit genau derselben Energie arbeiten. Die relativ große Energie der Schwingungskreise ermöglicht einen einfachen Empfängerkreis III (ohne Verstärkung) mit kleiner Spule, Detektor D und Telephon Tf. Kreis III ist äußerst lose mit I und II gekoppelt.

Da die Veränderung der Kapazität des Gaskondensators C_G infolge der Wärmeausdehnung bei der Messung der kapazitiven Veränderung dielektrischer Natur schon mitspielt, bringen wir gleichzeitig einen genau gleich konstruierten



Luftkondensator C_L auf die gleiche Temperatur des Gaskondensators und messen die Kapazität von C_G im Vergleich zum Luftkondensator C_L, indem vermittelst der Wippe W der Meßkreis II zuerst über C_L, dann über C_G und wiederum über C_L geschlossen wird. Die Einstellung erfolgte bei jeder Temperatur mehrere Male. Wählten wir nun zunächst im Gaskondensator Luft als Dielektrikum, so konnte gezeigt werden, daß bei einer Erwärmung bis gegen 100° die räumliche Ausdehnung beider Kondensatoren genau dieselbe war. Bei hohen Temperaturen trat eine kleine Verschiebung ein. Zwischen je zwei Meßreihen von Dämpfen wurde immer wieder diese räumliche kapazitive Veränderung gemessen und kontrolliert. Sie ist bei allen Messungen an Gasen und Dämpfen in Abzug gebracht.

Der Gas- wie der Luftkondensator bestehen aus 13 ineinander geschobenen Messingzylindern, dabei schließen der innerste und äußerste Zylinder das eine System des Kondensators, welches mit dem Gas-, bzw. Lufttrog in metallischer Verbindung steht, ab. Die Konstruktion ist derart, daß nur durch 2 Quarzringe die beiden Systeme der Kondensatorflächen voneinander isoliert sind. Der Durchmesser des äußersten Zylinders beträgt 8 cm, derjenige des innersten 2 cm, die Länge aller 20 cm. Die Kapazität des Gaskondensators C_G wurde mit einer Seibt-Brücke zu 2420 cm gemessen. Die relativ große Kapazität bedingt allerdings eine etwas kleinere Frequenz als diejenige, die von andern Beobachtern benützt wurde, und damit eine geringe Beeinträchtigung der Empfindlichkeit der Apparatur; dagegen bietet sie größere Zuverlässigkeit in räumlich geometrischer Hinsicht. Die Apparatur arbeitet mit der Frequenz $1{,}6 \cdot 10^6$; diese ergibt eine in jeder Beziehung hinreichende Empfindlichkeit für die Messungen.

Der Gas- wie der Luftkondensator sind am Deckel ihres Troges befestigt. Die beiden Tröge bestehen aus verzinkten Eisenkübeln, deren Deckel mit Stahlschrauben und Flanschen fest aufgepreßt werden können. Die Dichtung erfolgt mit Graphit belegtem Klingerit; sie hat sich auch bei hoher Temperatur als gut erwiesen. Am Deckel selbst sind die Zuleitungen gastechnischer und elektrischer Natur angebracht. Die kapazitiven Veränderungen des Gaskondensators werden kompensiert durch einen variablen Meßkondensator, indem mit Hilfe einer Stimmgabel ein konstanter Schwebungston festgehalten wird. Zum Gaskondensator ist ein Blockkondensator C_{BC} in Serie geschaltet; dieser besteht aus verkupferten Präzisionsglimmerplättchen; die Gesamtkapazität beträgt 18040 cm. Parallel geschaltet zu diesen befindet sich der Meßkondensator C_M, ein in ein Messinggehäuse eingebauter Seibtscher Präzisionsdrehkondensator. Seine maximale Kapazität ist 2000 cm. Er trägt eine Teilung von 80 Skalenteilen; vermittelst eines Schneckentriebes konnte $^1/_{100}$ eines Skalenteiles abgelesen werden. Durch die Serieschaltung des großen Blockkondensators C_{BC} wird erreicht, daß eine kleine Veränderung der Kapazität des Gaskondensators eine beträchtliche Kompensation am Meßkondensator C_M verlangt; die Kompensationskorrektur erfolgt im Quadrate des Verhältnisses von C_{BC} und C_G. Die Empfindlichkeit der Apparatur ist bei jeder Meßreihe experimentell festgelegt worden, dazu wird ein parallel zu C_G geschalteter kleiner Drehkondensator DC_G (maximale Kapazität 80 cm) zunächst um 7,5 cm, dann um 15 cm geändert. Diese Veränderung, sowie diejenige, hervorgerufen durch die Dielektrizitätskonstante der Dämpfe ist so groß, daß wir die Empfindlichkeit in zweiter Näherung rechnen müssen.

Aus der Formel für Serieschaltung von Kapazitäten $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_G} + \frac{1}{C_{BC}}$ (die Kapazität des Meßkondensators in C_{BC} einbezogen) folgt für die kapazitive Veränderung ΔC_G des Gaskondensators, ausgedrückt durch die Kompensation ΔC_M des Meßkondensators,

$$\Delta C_G = -\frac{C_G^2}{C_{BC}^2}\Delta C_M + \frac{C_G^2(C_G + C_{BC})}{C_{BC}^4}\Delta C_M^2$$

oder also

$$\Delta C_G = -a\Delta C_M + b\Delta C_M^2.$$

Diese Konstanten a und b wurden, wie oben schon angedeutet, bei jeder Meßreihe auf experimentelle Weise bestimmt. Wir erhielten im Mittel

$$\Delta C_G = -0{,}448_5\Delta C_M + 0{,}0005_0\Delta C_M^2,$$

wobei ΔC_M in Skalenteilen des Meßkondensators (1 Skalenteil = 27,65 cm), ΔC_G in Zentimeter ausgedrückt ist. Diese experimentell ermittelte Empfindlichkeitsformel steht in vernünftiger Übereinstimmung mit der oben theoretisch hergeleiteten Formel.

Gas- und Lufttrog stehen in einem 50 Liter fassenden Aluminiumkessel, welcher mit Paraffinöl als Temperaturbad aufgefüllt ist. Die Heizung erfolgt auf elektrische Weise vermittelst zweier Widerstandsspiralen. Mit 2 Rührern wird eine möglichst intensive Zirkulation des Öles hergestellt. Der Kessel selbst befindet sich in einer mit Asbest ausgekleideten Holzkiste, um die Wärmeverluste möglichst herabzusetzen. Zur Bestimmung der Temperatur des Bades wird ein Satz von drei Stabthermometern verwendet.

Die elektrische Zuführung zum Luftkondensator erfolgt in einfacher Weise durch eine auf den Lufttrogdeckel aufgesetzte Röhre, welche bis außerhalb der Kiste führt. Durch diese Röhre wurde in einem Quarzrohr der Zuführungsdraht gezogen und oben mit Siegellack abgedichtet. Ein weiteres Rohr stellt die Verbindung her mit einem *Hg* Manometer und ermöglicht zugleich das Auswechseln der Luft.

Komplizierter gestalten sich diese Verhältnisse am Gastrog, wegen der zu untersuchenden Dämpfe. Die elektrische Zuführung erfolgt über einen Quarz-Invar-Doppelschliff (Fig. 2). Das

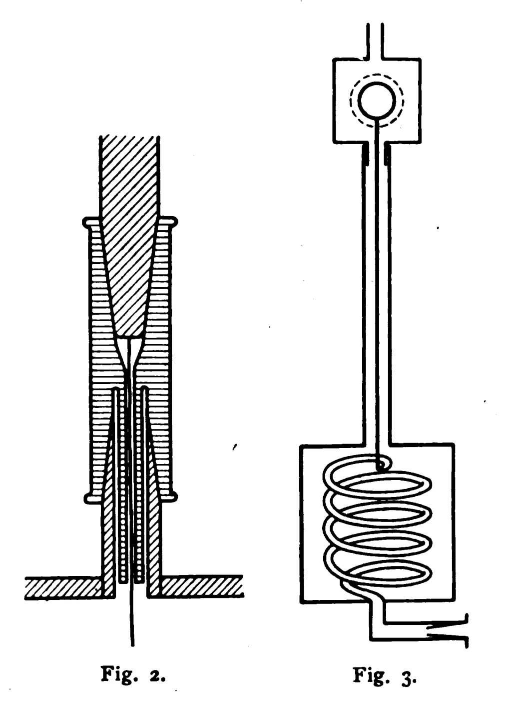


Fig. 2. Fig. 3.

Invarrohr steht in Verbindung mit dem Trogdeckel, darauf sitzt eingeschliffen das Quarzstück, durch welches der Draht, der am oben eingeschliffenen Invarstab befestigt ist, ins Innere des Troges führt.

Als Druckmesser dient ein Kompensationsquarzmanometer (Fig. 3), welches wiederum über einen Invarschliff mit dem Troge in Verbindung steht.

Das Quarzspiralrohr (nach E. Breuner u. W. Schlupp (11)) trägt auf einem Quarzstabe, welcher bis außerhalb der Kiste führt, einen Spiegel. Unten ist ein weiteres Quarzgefäß angeschmolzen; dieses trägt oben einen den Spiegel einschließenden, mit Siegellack abgedichteten Messingkopf mit Fenster. Von oben her kann der Druck im Innern dieses Gefäßes verändert werden und dadurch eine Veränderung des Dampfdruckes im Innern der Spirale so kompensiert werden, daß der Spiegel in Nullage bleibt. Dann ist der im Quarzgefäß herrschende Druck, welcher durch ein gewöhnliches *Hg*-Manometer gemessen werden kann, gleich dem Druck des Dampfes im Troge. Der Dampfdruck konnte auf $^1/_4$ mm genau bestimmt werden.

Um beim Versuchsbeginn den Schwebungston auf den Ton der Stimmgabel einzustellen, ist auch parallel zum Luftkondensator ein kleiner Drehkondensator DC_L wie DC_G geschaltet.

Es sei noch erwähnt, daß der Kondensator des Vergleichskreises I ebenfalls aus einem Blockkondensator mit verkupferten Glimmerplättchen besteht. Seine Kapazität beträgt 2400 cm.

Während einer ganzen Versuchsreihe, die durchschnittlich 12 Stunden dauerte, blieb der Gaskondensator entsprechend der Methode abgeschlossen. Der verwendete Metallhahn befindet sich am Gaszuleitungsrohr innerhalb des Temperaturbades. Die lange Dauer einer Versuchsreihe macht große Ansprüche auf die Konstanz des elektrischen Teiles der Apparatur. Die Dielektrizitätskonstante konnte auf etwa 3—5 Hunderttausendstel genau gemessen werden, was für die Bestimmung des elektrischen Momentes eines Dipoldampfes hinreichend genügt, nicht aber vollständig für den Symmetrienachweis des Moleküls einer dipolfreien Substanz; denn schon eine äußerst schwache Neigung der Geraden $\varepsilon - 1 = A + B \cdot \left(\frac{1}{T}\right)$ liefert rechnungsmäßig ein kleines Moment. In letzterem Falle kann aber, wenn der Brechungsindex einer möglichst großen Wellenlänge des Lichtes bekannt ist, aus der zahlenmäßigen Übereinstimmung von n^2 mit der Dielektrizitätskonstanten ε auf Symmetrie geschlossen werden, da hier ultrarote Eigenfrequenzen nicht in Frage kommen. Um alle äußeren Einflüsse auf ein Minimum zu reduzieren, wurden die Versuche während der Nacht ausgeführt.

Die Untersuchungen sollen im weitern noch verfeinert und auf andere Dämpfe angewendet werden. Für Gase mit kleiner Dielektrizitätskonstanten wird wohl am besten an der frühern Methode (Messung unter Atmosphärendruck) festgehalten.

III. Die Versuche.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der Dämpfe ist bei einer Temperatur wenig oberhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit begonnen worden. Vor der Füllung wurde der Schwingungskreis II zunächst über den Luftkondensator, dann über den noch mit Luft gefüllten Gaskondensator geschlossen und vermöge der kleinen Drehkondensatoren auf gleichen Schwebungston, dem Ton der Stimmgabel, ein-



gestellt. Dies bedeutet demnach die Nullage für die Messungen der kapazitiven Veränderung, hervorgerufen durch die Dielektrizitätskonstante des Dampfes. Diese wird für die verschiedenen Temperaturen der Versuchsreihe aus der nach der besprochenen Methode ermittelten Veränderung ΔC_G des Gaskondensators berechnet nach der Formel

$$\varepsilon = \varepsilon'_L \left(1 + \frac{\Delta C_G}{C_G}\right),$$

worin ε'_L die Dielektrizitätskonstante der Luft des beim ersten Versuch der Reihe herrschenden Atmosphärendruckes und der zugehörigen Temperatur bedeutet. ε'_L berechnen wir aus dem von Zahn bestimmten Werte $\varepsilon_0 = 1{,}000\,569$ bei 76 cm Druck und 0° Temperatur.

Die Messung von ΔC_G erfolgte jeweils erst, nachdem durch hinreichend lange Konstanthaltung des Temperaturbades (über eine Stunde) der Druck des Luftkondensators nicht mehr merklich zunahm.

Als erster Versuch wurde die Dielektrizitätskonstante von CO_2 und Übereinstimmung mit dem von Jona veröffentlichten Wert gefunden.

In den für die einzelnen Substanzen nun folgenden Tabellen ist in der ersten Kolonne die absolute Temperatur T aufgetragen, dann folgt der tausendfache Betrag des reziproken Wertes der Temperatur; hierauf in der dritten Kolonne der mit 10^5 multiplizierte, aus ΔC_G experimentell gefundene Wert von $\varepsilon - 1$.

Jeder Tabelle sind zugefügt die mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Werte A und B und zwar auch dort, wo die experimentellen Werte in Berücksichtigung ihres Fehlerbereiches das Clausius-Mossottische Gesetz (die Debyesche Beziehung mit $B = 0$) erfüllen. Im weitern ist angegeben der mittlere quadratische Fehler f_ε zwischen dem mit den Konstanten A und B berechneten theoretischen Wert von ε und dem erperimentell bestimmten, d. h. die mittlere Abweichung von der Linearität.

Der Tabelle ist zugefügt der Dampf- oder Gasdruck p_1 der ersten Temperatur der Versuchsreihe, der Füllungsdruck; im weitern der zur Temperatur T_m des m-ten Versuches der ganzen Reihe gehörende Druck p_m. Diese Werte p_m und T_m benützen wir für die Berechnung des elektrischen Momentes nach Gleichung (8); sie werden bei höheren Temperaturen als die Anfangstemperatur gewählt, um möglichst die beste Voraussetzung zu erhalten für das bei der Berechnung der zahlenmäßigen Größe des Momentes verwendete Gasgesetz. n^2 bedeutet das Quadrat des auf die gleichen Verhältnisse (T_m, p_m) wiederum unter Voraussetzung des Gasgesetzes umgerechneten Brechungsexponenten.

1. Methan CH_4: S.P. — 164°. Die Darstellung des Gases erfolgte durch Wässerung von Aluminiumcarbid; hierauf Trocknen durch Ausfrieren des Wassers, die weitere Reinigung durch fraktionierte Destillation, wobei allerdings wegen der ziemlich großen Löslichkeit von Wasserstoff in flüssigem CH_4 noch Spuren von H_2 übrig bleiben Sie sind, da H_2 kein Dipolträger und ein sehr kleines γ' besitzt, ohne Einfluß.

Tabelle I.

T	$\frac{10^3}{T}$	$(\varepsilon - 1)\,10^5$
291,7	3,428	84,2
343,4	2,912	84,0
367,7	2,720	86,1
388,8	2,572	85,5
414,8	2,411	87,4 } 1)
		81,3 }

$A = 0{,}00086_5$; $B = 0{,}0061$; $f_\varepsilon = 0{,}0002_0$
$p_1 = 71{,}39$ cm; $p_2 = 84{,}05$ cm $(T_2 = 343{,}4)$; $n^2 = 1{,}00080_3$
$\varepsilon_{\text{Riegger}} = 1{,}00082_2$

Die experimentellen Werte genügen innerhalb ihrer Fehlergrenze vollständig dem Clausius-Mossottischen Gesetze. Die Dielektrizitätskonstante deckt sich innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen mit derjenigen von Riegger (12) und mit dem Quadrate des Brechungsexponenten. (Letzterer aus Messungen von Koch (13) und Cl. u. M. Cuthbertson (14)). Wir werden somit dem CH_4-Molekül symmetrische Gestalt zuordnen.

2. Methylchlorid CH_3Cl: S.P. — 24,09°. Dasselbe wurde in einer Bombe flüssig in möglichst reinem Zustande von Kahlbaum bezogen und direkt in den Gastrog verdampft.

Tabelle II.

T	$\frac{10^3}{T}$	$(\varepsilon - 1)\,10^5$
291,2	3,434	978,9
342,8	2,917	844,8
366,5	2,729	784,7
387,4	2,581	738,7
414,6	2,412	691,2

$A = 0{,}00011_6$; $B = 2{,}82_8$; $f_\varepsilon = 0{,}00004_9$
$p_1 = 71{,}88$ cm; $p_3 = 90{,}27$ cm $(T_3 = 366{,}5)$; $n^2 = 1{,}00153_0$

Das aus B berechnete elektrische Moment des Moleküls ergibt $\mu = 1{,}9_7 \cdot 10^{-18}$. Wie zu erwarten ist, weicht bei Dipolgasen die Dielektrizitätskonstante stark vom Quadrate des Brechungsexponenten ab. (Brechungsindex nach Messungen von Mascart (15)).

1) Verschiedene Meßgruppen.



3. Methylenchlorid CH_2Cl_2: S.P. 40°. Bezogen in reinem Zustande von Kahlbaum.

Tabelle III.

T	$\frac{10^3}{T}$	$(\varepsilon - 1)\, 10^5$
332,0	3,012	484_3
366,9	2,726	459_9
387,2	2,583	441_7
413,8	2,413	413_2

$A = 0{,}001356$; $B = 1{,}170$; $f_\varepsilon = 0{,}000053$
$p_1 = 48{,}40$ cm; $p_3 = 60{,}10$ ($T_3 = 387{,}2$)

Das elektrische Moment wird $\mu = 1{,}5_9 \cdot 10^{-18}$; es liegen keine Messungen über den Brechungsexponenten vor.

4. Chloroform $CHCl_3$: S.P. 61,21°. Verwendet wurde das von Kahlbaum für Narkose gelieferte sehr reine Chloroform.

Tabelle IV.

T	$\frac{10^3}{T}$	$(\varepsilon - 1)\, 10^5$
342,8	2,917	341_9
367,3	2,723	328_5
387,4	2,581	323_6
414,0	2,415	315_2
443,0	2,257	312_8

$A = 0{,}002127$; $B = 0{,}4328$; $f_\varepsilon = 0{,}000022$
$p_1 = 56{,}20$ cm; $p_2 = 60{,}20$ cm ($T_2 = 367{,}3$); $n^2 = 1{,}00167$

Wir erhalten für das elektrische Moment $\mu = 0{,}9_5$; wiederum starke Abweichung der Dielektrizitätskonstanten vom Quadrate des Brechungsexponenten (n aus Messungen von Lorenz) (16).

5. Tetrachlorkohlenstoff CCl_4: S.P. 76,75°. Äußerst reines CCl_4 wurde uns von Herrn Prof. Dr. Henri, Direktor des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Zürich in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellt; dieses wurde von seinem Assistenten Dr. Schöu noch speziell destilliert.

Tabelle V.

T	$\frac{10^3}{T}$	$(\varepsilon - 1)\, 10^5$
360,8	2,772	273_6
377,2	2,651	277_2 / 273_9 [1]
397,0	2,519	268_6
415,8	2,405	271_9
432,4	2,313	274_8

$A = 0{,}002645$; $B = 0{,}0344$; $f_\varepsilon = 0{,}000028$
$p_1 = 68{,}7$ cm; $p_3 = 81{,}62$ ($T_3 = 397{,}0$); $n^2 = 1{,}00261_0$

1) Verschiedene Meßgruppen.

Die experimentellen Daten erfüllen innerhalb ihrer Fehlerquellen das Clausius-Mossottische Gesetz; eine Berechnung des auch kleinen Momentes aus B ist unzulässig. Das Quadrat des Brechungsexponenten stimmt hinreichend überein mit der Dielektrizitätskonstanten (n von Mascart zitiert). Wir werden deshalb dem Tetrachlorkohlenstoff molekulare Symmetrie zuschreiben; dies stimmt auch überein mit der eben von P. Honegger (17) veröffentlichten Arbeit über ultrarote Absorptionsspektren. Nach dieser Arbeit ist CCl_4 bis zu einer Wellenlänge von 9 μ vollständig durchlässig.

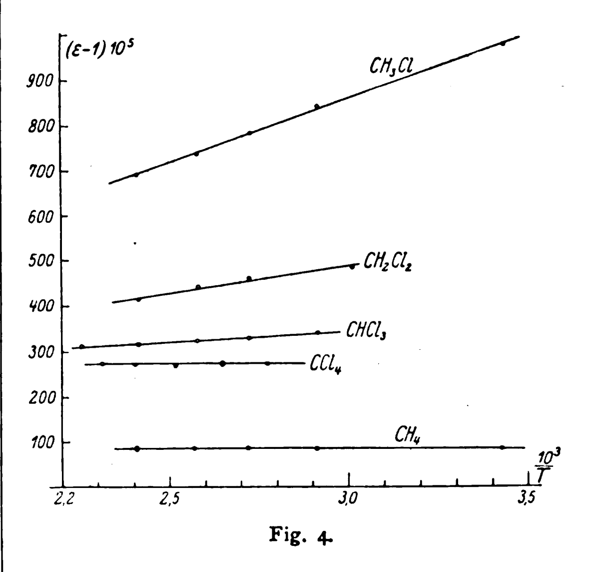


Fig. 4.

In Fig. 4 sind die beschriebenen Messungen graphisch dargestellt und geben eine klare Übersicht über die gemachten Untersuchungen und deren Resultate. (Die ausgezogenen Geraden nach der Methode der kleinsten Quadrate.)

Das optische Glied A fällt bei $CHCl_3$ und CH_3Cl nicht zusammen mit dem Quadrate des Brechungsindex, wie dies wegen der ultraroten Absorptionsbanden auch zu erwarten ist. Der Brechungsexponent[1]) n steigt mit der Zunahme der Chloratomzahl, was auch unserer Vorstellung vollständig entspricht. (Derjenige von Methylenchlorid wird mit ziemlicher Sicherheit zwischen demjenigen von Methylchlorid und Chloroform liegen.) Die Dielektrizitätskonstante dagegen springt zunächst beim Übergang von Methan

1) Die den Tabellen zugeführten Brechungsexponenten sind zu verschiedenen Bedingungen (T, p) gerechnet. Für den bessern Vergleich geben wir hier die Brechungsexponenten auf 0° und 760 mm Druck bezogen:

CH_4	$n = 1{,}000437$
CH_3Cl	$n = 1{,}000870$
CH_2Cl_2	—
$CHCl_3$	$n = 1{,}001429$
CCl_4	$n = 1{,}001779$



zu Methylchlorid auf einen sehr großen Wert und nimmt nachher mit der Zunahme der Zahl der Chloratome wiederum ab, dies in Übereinstimmung mit dem Dipolcharakter der untersuchten Dämpfe. So ist z. B. der Brechungsexponent von $CHCl_3$ größer als der von CH_3Cl, da 2 H-Atome durch Chloratome ersetzt sind; die Dielektrizitätskonstante ist dagegen bei CH_3Cl größer, da die größere Unsymmetrie dieses Moleküls im quasistatischen Felde den Einfluß der Polarisationstätigkeit überkompensiert.

Die Resultate entsprechen dem molekularen Bilde der behandelten Substanzen, sofern wir uns das Kohlenstoffatom als Tetraeder denken; die Möglichkeit einer ebenen Anordnung der Atome ist vollständig ausgeschlossen. Wird am Tetraedergerüst CH_4 ein erstes H-Atom durch ein Cl-Atom ersetzt, so erhalten wir eine starke elektrische Asymmetrie. Diese wird durch weitere Ersetzungen reduziert und die Symmetrie bei CCl_4 wiederum hergestellt.

IV. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit sind die experimentellen Grundlagen der Debyeschen Theorie für die Temperaturempfindlichkeit der Dielektrizitätskonstanten durch Untersuchungen an CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 erweitert und die Anwendungsmöglichkeit auf Dämpfe mit positivem Resultat erprobt worden. Das symmetrische Atomgerüst von CH_4 wird durch das Auswechseln eines H-Atoms mit einem Cl-Atom zunächst beim Übergang zum Methylchlorid stark gestört, die Asymmetrie nimmt aber bei Methylenchlorid und Chloroform wiederum ab und führt, nachdem alle H-Atome durch Cl-Atome ersetzt sind, bei Tetrachlorkohlenstoff zur molekularen Symmetrie zurück. Die dabei auftretenden elektrischen Dipolmomente der asymmetrischen Moleküle sind gefunden zu:

$$CH_3Cl \quad \ldots \quad \mu = 1{,}9_7 \cdot 10^{-18},$$
$$CH_2Cl_2 \quad \ldots \quad \mu = 1{,}5_9 \cdot 10^{-18},$$
$$CHCl_3 \quad \ldots \quad \mu = 0{,}9_5 \cdot 10^{-18}.$$

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. P. Debye bin ich für die Übertragung dieser Arbeit und die vielen wertvollen Anregungen zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. Scherrer möchte ich auch an dieser Stelle für seine mir während der Abwesenheit von Herrn Prof. Debye erteilten Ratschläge herzlich danken.

Literaturverzeichnis.

1) P. Debye, Zusammenfassende Darstellung im Artikel „Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften" (Marx: Handbuch der Radiologie VI).
2) W. Pauli jun., Zeitschr. f. Phys. **6**, 319, 1921.
3) L. Mensing u. W. Pauli, Physik. Zeitschr. **27**, 509, 1926.
4) C. Manneback, Physik. Zeitschr. **27**, 563, 1926.
5) R. Sänger, Physik. Zeitschr. **27**, 165, 1926.
6) M. Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 14, 1919.
7) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924.
8) J. Errera, Journ. de phys. **6**, 390, 1925.
9) L. Pungs u. G. Preuner, Physik. Zeitschr. **20**, 543, 1919.
10) J. Herweg, Ber. d. deutsch. physik. Ges. **21**, 572, 1919.
11) E. Breuner u. W. Schlupp, Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 129, 1910.
12) H. Riegger, Ann. d. Phys. **59**, 753, 1919.
13) Koch, Nova Acta soc. Upsal. 1909, zit. L. B.
14) Cl. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London, 1920, zit. Tabl. ann. 1925.
15) Mascart, Compt. rend., Acad. d. sciences. Paris 1874; zit. L. B.
16) Lorenz, Sk. Vid. Selsk. 1875, zit. L. B.
17) P. Honegger, Etudes de Photochimie, Travaux du Laboratoire de V. Henri. Fasc. I. Zürich 1926.

Zürich, Physik. Institut der Eidg. Techn. Hochschule, 14. Juli 1926.

(Eingegangen 17. Juli 1926.)

Die Dielektrizitätskonstante der zweiatomigen Dipolgase nach der Wellenmechanik.

Von C. Manneback.

1. Bezeichnet M die Polarisation, d. h. das elektrische Moment, welches die Volumeinheit eines Stoffes unter der Einwirkung eines inneren elektrischen Feldes F annimmt, so gilt die von Debye gegebene Beziehung (1)

$$M = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} F = N\left(\gamma + C\frac{\mu^2}{kT}\right) F \qquad (1)$$

($C = 1/3$) unter der weiteren Voraussetzung, daß das innere Feld mit Hilfe des Lorentz-Lorenzschen Faktors $4\pi/3$ berechnet werden kann. Hier bezeichnet ε die Dielektrizitätskonstante, N die Anzahl der Moleküle pro Volumeinheit und k die universelle Boltzmannsche Konstante; γ ist die Polarisierbarkeit, d. h. das elektrische Moment, welches das Molekül unter dem Einfluß eines Einheitsfeldes annimmt und μ das elektrische Moment des von dem Molekül getragenen permanenten Dipols. Diese Größe μ ist unabhängig vom elektrischen Feld; ist sie null, so reduziert sich die obige Beziehung auf das Gesetz von Clausius-Mossotti, wenn man sie für ein Grammolekül und ein Einheitsfeld betrachtet.

In der Folge werden wir nur Gase mit starren Molekülen in Betracht ziehen, die weit genug vom kritischen Zustand entfernt sind.



Die Dielektrizitätskonstante ist dann sehr klein und man kann schreiben

$$M = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \cdot F = N\left(\gamma + C\frac{\mu^2}{kT}\right)F \quad C = 1/3, \quad (2)$$

wo F nun das äußere Feld darstellt. Man hat außerdem den Vorteil, daß der obengenannte Faktor des inneren Feldes keine Rolle mehr spielt. In diesem Falle darf die gegenseitige potentielle Energie der Gasmoleküle vernachlässigt werden im Vergleich zu der potentiellen Energie U, die von dem Vorhandensein der Moleküle im elektrischen Feld herrührt. Man erhält

$$U = -\mu F \cos \vartheta, \quad (3)$$

wo ϑ der von der Achsenrichtung des Dipolmomentes mit dem Feld F gebildete Winkel ist.

Die einstellende Wirkung des Feldes und der Gegeneinfluß der Wärmebewegung rufen nach der klassischen Theorie von Langevin ein statistisches Gleichgewicht hervor (2).

Man erkennt so, wie die beiden Terme im Ausdruck für die Polarisation entstehen: der erste, $N\gamma F$, rührt ausschließlich her von der quasielastischen Verschiebung der Schwerpunkte der positiven und negativen elektrischen Ladungen im Molekül unter dem Einfluß des äußeren elektrischen Feldes; dieser Term ist immer vorhanden und unabhängig von der Temperatur. Der zweite, $NC\frac{\mu^2 F}{kT}$, hängt stark von der Temperatur ab und stellt gerade den Einfluß des permanenten Dipols dar.

Im Gegensatz zur klassischen Theorie nimmt die Quantentheorie nur eine diskrete Folge von Einstellungen zum elektrischen Feld an. Die klassische statistische Rechnung muß also, wie Pauli (3) gezeigt hat, verändert werden und das Resultat wird von dem für das Molekül gewählten Modell abhängen. Für ein zweiatomiges starres Molekül, dessen resultierendes Elektronenimpulsmoment null ist, findet er einen Ausdruck der mit (2) identisch ist, nur daß darin C nicht den konstanten Wert $1/3$ hat, sondern eine Funktion der Temperatur geworden ist, die bei hohen Temperaturen dem Wert 1,5367 zustrebt; das würde für das Moment μ, nach der Quantenhypothese berechnet, einen 0,465 mal kleineren Wert ergeben als nach der klassischen Hypothese.

L. Pauling (4) hat die Rechnungen Paulis auf den Fall der halben Quantenzahlen ausgedehnt; diese Zahlen werden von den experimentellen Ergebnissen der ultraroten Rotationsspektren erfordert. Er findet für den Grenzwert des Koeffizienten C bei hohen Temperaturen 4,570, was ein noch kleineres Moment μ als das Paulische ergibt.

Pauli hat den tiefen Unterschied klargestellt, der zwischen der klassischen und der bisherigen quantentheoretischen Auffassung von der Erzeugung der Polarisation eines zweiatomigen Gases besteht. Nach der klassischen Theorie tragen nur die ganz wenigen Moleküle, die nicht rotieren, sondern unter dem Einfluß des elektrischen Feldes einfach pendeln, zur Polarisation bei[1]). Im Gegensatz hierzu sind nach der von Pauli in der oben angegebenen Arbeit benutzten Quantentheorie die rotationslosen Zustände ausgeschlossen, und die Polarisation rührt von der Tatsache her, daß die Achseneinstellungen der Moleküle bezüglich des Feldes auf eine diskrete Anzahl von festen Werten beschränkt sind.

Man kann sich fragen, wie die vorangehenden Resultate sich im Falle mehratomiger starrer Moleküle verändern. Bei Gleichheit der drei Hauptträgheitsmomente des Moleküls fanden wir für den Grenzwert des Koeffizienten C bei hohen Temperaturen, sowohl nach der Hypothese der ganzen als der halben Quantenzahlen, den klassischen Wert $1/3$. Wir beabsichtigen in einer späteren Arbeit auf diese Frage zurückzukommen.

Neuerdings haben Frl. L. Mensing und Pauli (5) die neue Quantenmechanik von Heisenberg und Born auf die Berechnung der Polarisation eines zweiatomigen Dipolgases angewandt und haben das bemerkenswerte Resultat gefunden, daß der Grenzwert des Faktors C wieder gleich $1/3$ wird, wie nach der klassischen Theorie. Andrerseits hat die neue von de Broglie und Schrödinger (6) begründete „Wellenmechanik" bis jetzt in ihren Anwendungen einen beständigen Parallelismus mit der Heisenberg-Bornschen aufgewiesen, obgleich ihr Ausgangspunkt ein vollkommen anderer scheint. Darum war es interessant, die Berechnung von der Wellenmechanik ausgehend durchzuführen. Es wird sich zeigen, daß man auf einem sehr einfachen und rasch zum Ziele führenden Weg genau das Resultat von Mensing-Pauli erhält.

2. Betrachten wir ein ideales Gas, das N identische Moleküle pro Volumeinheit enthält. Jedes Molekül soll in abzählbar unendlich vielen Zuständen existieren können, die alle voneinander verschieden sind und bestimmt durch den Wert der totalen Energie W_i (Energieniveaus) in jedem Zustand. Jedem Zustand wird überdies ein statistisches Gewicht oder eine apriorische Wahrscheinlichkeit ϱ_i zuerteilt. Man kann dann für jedes Molekül die statistische Summe

$$\zeta = \sum_i \varrho_i e^{-\frac{W_i}{kT}} \quad (4)$$

1) Vgl. hierzu die Rechnungen von W. Alexandrow, Physik. Zeitschr. 22, 258, 1921.

hinschreiben; für das gesamte Gas erhält man

$$\xi_{Gas} = \zeta^N \qquad (4')$$

unter der Bedingung, daß, wie wir voraussetzen, die gegenseitige potentielle Energie der Moleküle vernachlässigt werden darf. Wird das Gas der Einwirkung eines elektrischen Feldes F unterworfen, so werden die Werte W_i Funktionen von F und es ergibt sich der folgende Ausdruck für die Polarisation (7)

$$M = NkT \frac{\partial \log \zeta}{\partial F}. \qquad (5)$$

In allen gewöhnlichen Fällen bestätigt man leicht, daß das Verhältnis

$$\lambda = \frac{\mu F}{kT} \qquad (6)$$

der maximalen potentiellen Energie eines Moleküles im Feld F zu seiner Wärmebewegungsenergie kT sehr klein ist im Vergleich zur Einheit; man kann also W_i und ζ in Reihen nach Potenzen von λ entwickeln:

$$\frac{W_i}{kT} = A + A'\lambda + B\lambda^2,$$

$$\zeta = a + a'\lambda + b\lambda^2,$$

hier sind die Koeffizienten der Entwicklung Funktionen der Temperatur. Wenn $A' = 0$ und folglich auch $a' = 0$ ist, wie das später der Fall sein wird, reduziert sich der Ausdruck für die Polarisation des Gases auf

$$M = NC \frac{\mu^2 F}{kT} \qquad C = \frac{2b}{a}. \qquad (7)$$

Die Berechnung der Polarisation und der Dielektrizitätskonstanten ist so zurückgeführt auf die Bestimmung der Energieniveaus W_i des Moleküls im elektrischen Feld. Die Entwicklungen brechen bei den Termen mit λ^2 ab; das ist zulässig, denn die Glieder mit höhern Potenzen würden für die Polarisation einen in F nicht mehr linearen Ausdruck ergeben und das widerspräche den gegenwärtigen experimentellen Ergebnissen.

Es ist noch zu bemerken, daß das Fehlen eines Gliedes erster Ordnung in F im Ausdruck der Energie W_i das Vorhandensein nur eines quadratischen Stark-Effektes im Bandenspektrum des betrachteten Gases mit sich bringt. Hettner hat die Theorie davon nach den alten Quantenvorstellungen entwickelt (8).

Wenn man zu dem obigen Ausdruck für die Polarisation den Term $N\gamma F$, der von der quasielastischen Verschiebung der elektrischen Ladungen im Molekül herrührt, hinzufügt, erhält man wiederum einen Wert von M, der, bis auf den Wert der Konstante C, mit dem von der klassischen Statistik gelieferten identisch ist (Gleichung 2); C wird wesentlich von den besonderen Hypothesen abhängen, die unserer Theorie zugrunde liegen.

Es bleiben die statistischen Gewichte ϱ_i zu bestimmen. In der alten Quantentheorie wurden alle Gewichte gleich eins gesetzt, ausgenommen in einigen von der Theorie ausgeschlossenen Fällen, wo sie null waren. Die experimentellen Ergebnisse für die Bandenspektren und für die spezifischen Rotationswärmen machten diese Wahl notwendig. Augenscheinlich gibt es in der neuen Quantentheorie keine entsprechenden Einschränkungen. Da jeder andre Hinweis fehlt, werden wir im Folgenden allen statistischen Gewichten den Wert eins geben.

Wir gehen zur Berechnung der Energieniveaus über.

3. Die neue Wellenmechanik geht in unserem Fall von der Gleichung aus (9)

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi + \frac{8\pi^2 A}{h^2}(W - U)\psi = 0 \qquad (8)$$

(W totale Energie, U potentielle Energie, h Plancksches Wirkungsquantum, A Trägheitsmoment bezüglich einer Achse durch den Schwerpunkt, die senkrecht steht auf der Achse des Dipols). Die Differentialoperationen müssen mit Rücksicht auf die quadratische Differentialform der dq_k

$$ds^2 = 2T(q_k, \dot{q}_k)\,dt^2$$

ausgeführt werden, wo T die kinetische Energie des Systems ist, gegeben als Funktion der Koordinaten q_k und der Geschwindigkeiten $\dot{q}_k$.

Wenn man die Polarkoordinaten ϑ und φ für die Achsenrichtung des Dipols einführt (ϑ Winkel des elektrischen Feldes mit der Dipolachse, φ um F gerechnetes Azimut), so erhält man

$$ds^2 = 2A\,(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d^2\varphi).$$

Die Operation divgrad reduziert sich auf diejenigen Terme im dreidimensionalen Laplaceschen Operator, die Funktion von den Polarwinkeln allein sind. Berücksichtigen wir den Wert (3) der potentiellen Energie U, so folgt

$$\left.\begin{array}{l} \frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \\ \quad + \frac{8\pi^2 A}{h^2}(W + \mu F\cos\vartheta)\,\psi = 0. \end{array}\right\} \qquad (8')$$

Das Problem besteht darin, die Bedingungen zu finden, für welche die Funktion ψ endlich und eindeutig bleibt auf der ganzen Kugel, insbesondere in den kritischen Punkten $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi$. Das sind gerade die Bedingungen, welche die von den Phasenintegralen der alten Theorie gegebenen Quantenbedingungen ersetzen.

Wenn das elektrische Feld null ist, kommt man wieder auf den von Schrödinger behandelten Fall des Rotators. Die gesuchte Bedingung führt dann zu einer Beziehung, welche die Eigenwerte E_n der Gleichung (8') (mit $F = 0$) ergibt

$$E_n = \frac{8\pi^2 A}{h^2} \cdot W = n(n+1) \qquad n = 0, 1, 2, 3. \quad (9)$$

Ihnen entsprechen als Eigenfunktionen die wohlbekannten Kugelfunktionen von Laplace (10)

$$\psi_{n,p} = {\cos \atop \sin} p\varphi \cdot \sin^{p/2}\vartheta \cdot$$

$$\cdot \frac{d^p}{d(\cos\vartheta)^p} P_n(\cos\vartheta) = {\cos \atop \sin} p\varphi \cdot P_{n,p}(\cos\vartheta) \quad (10)$$

($p = 0, 1, 2 \cdots n$), wo $P_n(\cos\vartheta)$ und $P_{n,p}(\cos\vartheta)$ bzw. die Legrendreschen Polynome und die zugeordneten Polynome p^{ter} Ordnung bedeuten. Wir schreiben weiter, um übersichtlichere Ausdrücke zu erhalten

$$\psi_{n,p} = e^{ip\varphi} \cdot P_{n,p}(\cos\vartheta) \quad (10')$$

($p = -n, -n+1, \cdots 0, 1, \cdots + n$), wo jetzt die Indizes p von $-n$ bis $+n$ laufen, mit der ausdrücklichen Festsetzung, daß das zugeordnete Polynom der Ordnung $-p$ identisch ist mit dem zugeordneten Polynom der Ordnung $+p$.

Daraus folgt für die Energieniveaus der Moleküle

$$W_n = \frac{n(n+1)h^2}{8\pi^2 A} \qquad n = 1, 2, 3, \cdots \quad (9')$$

Wenn das Feld nicht null ist, kann man durch sukzessive Approximationen vom obigen Resultat ausgehend eine Lösung erhalten; nur muß man das Verhältnis der Energien

$$\alpha = \frac{\mu F}{W} \quad (11)$$

als eine gegen die Einheit kleine Größe betrachten können. Außer im Fall $W = 0$ ($n = 0$), den wir für sich betrachten werden, ist dies immer gestattet, wie man leicht einsieht, wenn man für h und A in (9') und für F zulässige Werte einsetzt.

Das Störungsglied $\alpha \cos\vartheta$ in Gleichung (8') wird Korrektionsglieder von der Größenordnung α zu den Eigenwerten E_n und zu den Eigenfunktionen $\psi_{n,p}$ bzw. $P_{n,p}(\cos\vartheta)$, wie auch zu der Energie W_n hinzufügen. Wir werden die so korrigierten Funktionen mit E^*_n, $\psi^*_{n,p}$, $y_{n,p}$ und $W^*_{n,p}$ bezeichnen. Es bestehen zwischen ihnen die Beziehungen

$$\psi^*_{n,p} = e^{ip\varphi} \cdot y_{n,p}, \quad (12)$$

$$E^*_{n,p} = \frac{8\pi^2 A}{h^2} W^*_{n,p}. \quad (13)$$

Wir können setzen

$$\left.\begin{aligned} E^*_{n,p} &= E_n + \alpha \cdot E'_{n,p} + \alpha^2 \cdot E''_{n,p}, \\ y_{n,p} &= P_{n,p} + \alpha v_{n,p} + \alpha^2 w_{n,p}, \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

wo die Indizes n und p an die Abhängigkeit der sie tragenden Größen von den ganzen Zahlen n und p erinnern.

Schreiben wir zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} &\cos = x \qquad -1 \leq x \leq +1 \\ &L_p[y] \equiv \frac{d}{dx}(1-x^2)\frac{dy}{dx} - \frac{p^2}{1-x^2} y, \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

so verwandelt sich Gleichung (8') in

$$\left.\begin{aligned} &L_p[y_{n,p}] + E^*_{n,p}(1+\alpha x) y_{n,p} = 0. \\ &p = -n, \cdots 0 \cdots + n; \quad n = 1, 2, 3 \cdots \end{aligned}\right\} \quad (15')$$

Der Fall $n = 0$ wird besonders behandelt werden. Der von Schrödinger und Fues (11) entwickelten Methode der sukzessiven Approximationen folgend, finden wir (Zusatz I)

$$E^*_{n,p} = n(n+1)(1 + \alpha^2 \cdot R_{n,p}), \quad (16)$$

wo

$$\left.\begin{aligned} R_{n,p} = &\frac{1}{2} \frac{(n+1)(n+p)(n-p)}{(2n+1)(2n-1)} - \\ &- \frac{1}{2} \frac{n(n+1+p)(n+1-p)}{(2n+3(2n+1)}, \end{aligned}\right\} \quad (16')$$

mit den gleichen Werten der Indizes n und p wie in Gleichung (15'). Die Beziehung (13) liefert uns die gesuchte Bedingung

$$\frac{8\pi^2 A W^*_{n,p}}{h^2} = n(n+1)(1 + \alpha^2 R_{n,p}).$$

Indem wir α durch seinen Wert ersetzen und nach $W^*_{n,p}$ auflösen, erhalten wir den Ausdruck für die Energieniveaus bis auf die Glieder in F^2 einschließlich genau

$$W^*_{n,p} = W_n + \frac{(\mu F)^2}{W_n} \cdot R_{n,p}, \quad (17)$$

wo W_n die Energie für $F = 0$ ist (Gl. 9).

Wird nun $n = 0$, so sieht man aus (9), daß, wenn kein elektrisches Feld vorhanden ist, die Energie des Moleküls null ist; das bedeutet, daß es keine Rotationsbewegung ausführt. Dieser von der alten Theorie ausgeschlossene Fall muß jetzt betrachtet werden. Die Rechnung ergibt (Zusatz II)

$$W^*_{00} = -\frac{1}{6} \frac{8\pi^2 A}{h^2} (\mu F)^2. \quad (18)$$

4. Es bleibt nur noch übrig, die statistische Summe hinzuzuschreiben. Wir setzen

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 A k T} = \frac{\Theta}{T}; \quad (19)$$

hier ist Θ die Temperatur, die für die spezifische Rotationswärme charakteristisch ist. (Θ ist für HCl ungefähr gleich 15^0 Kelvin; σ ist, aus-

genommen für Wasserstoff, immer sehr klein bei gewöhnlicher Temperatur.) Man erhält so, der Definition (6) von λ gemäß

$$\frac{W^*_{n,p}}{kT} = \sigma(n+1)n + \frac{\lambda^2}{2\sigma} \cdot \frac{R_{n,p}}{n(n+1)}, \quad (17')$$

$$\frac{W^*_{00}}{kT} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\lambda^2}{2\sigma}. \quad (18')$$

Hieraus folgt für die statistische Summe, wenn man die λ enthaltenden Exponentialfunktionen entwickelt

$$\zeta(\sigma) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=-n}^{n} e^{-\frac{W^*_{n,p}}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) e^{-\sigma n(n+1)} + \frac{\lambda^2}{2\sigma}\left(\frac{1}{3} - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=-n}^{n} \frac{R_{n,p}}{n(n+1)}\right). \quad (20)$$

Man bestätigt jedoch leicht, daß für alle positiven Werte des Index n

$$\sum_{p=-n}^{p=n} R_{n,p} \equiv 0,$$

wo die Summation nur nach p vollzogen wird.

Man erhält also schließlich für die Polarisation (Gl. 7)

$$M = NC\frac{\mu^2 F}{kT} \qquad C = \frac{1}{3}\frac{1}{\sigma a}, \quad (21)$$

hier bezeichnet a den von λ unabhängigen Term der Gleichung (20). Für hohe Temperaturen, d. h. für kleines σ bekommt man

$$\sigma a = 1 + \frac{1}{3}\sigma + \cdots$$

Man gelangt also nach der Schrödingerschen Mechanik zu genau demselben Resultat wie nach der Heisenberg-Bornschen: die Dielektrizitätskonstante eines idealen zweiatomigen Gases mit starren Molekülen, deren resultierendes Elektronenimpulsmoment null ist (das bedeutet das Nichtvorhandensein von Paramagnetismus im normalen Zustand des Moleküls), strebt nach dem von der klassischen Theorie von Langevin-Debye für hohe Temperaturen angegebenen Wert. Es ist leicht zu bestätigen, daß bei gewöhnlichen Temperaturen die Abweichungen vom Grenzwert kaum einige Prozente betragen.

Es fragt sich, ob nicht in Gleichung (8) für die potentielle Energie

$$V = -\mu F \cos\vartheta - \frac{\gamma F^2}{2}$$

zu setzen wäre, d. h. ob nicht zu dem von uns allein betrachteten Glied in F ein Glied in F^2 hinzuzufügen wäre, als Ausdruck für die Energie der Elektronenverschiebung im elektrischen Feld. Abgesehen davon, daß man so ein physikalisch unmögliches Resultat erhielte (die Dielektrizitätskonstante nähme logarithmisch mit der Temperatur zu), ist zu bemerken, daß man so in das mechanische Problem weitere Freiheitsgrade einführen würde, die den Deformationen des Elektronensystems im Molekül entsprächen. Die Lösung des so verallgemeinerten Problems würde die Aufstellung einer Theorie der sichtbaren Bandenspektren nach der neuen Wellenmechanik bedeuten.

Was die Dielektrizitätskonstante betrifft, so wird unserer Ansicht nach das durch die additive Formel (2) gegebene Resultat höchstens durch die Hinzufügung kleiner Korrektionsglieder höherer Ordnung verändert.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Debye meinen besten Dank auszusprechen für das Interesse, das er an dieser Arbeit genommen hat und die Anregung, die ich von ihm erhalten habe. Ich möchte auch der „Fondation Universitaire de Belgique" danken für die Gelegenheit, die sie mir gegeben hat in Zürich zu arbeiten.

Zusatz I ($n \neq 0$).

Es handelt sich darum, die Eigenwerte der Gleichung (15') zu finden, d. h. Werte $E^*_{n,p}$, die so beschaffen sind, daß die Lösung der Gleichung

$$L_p[y_{n,p}] + E^*_{n,p}(1+\alpha x)y_{n,p} = 0 \quad (15')$$
$$p = 0, 1, \ldots, n, \quad n = 1, 2, \ldots$$

endlich und eindeutig bleibt im Bereich

$$-1 \leq x \leq +1.$$

Der Differentialoperator $L_p[\,]$, $y_{n,p}$ und x sind durch die Gleichungen (12) und (15) definiert; α ist eine im Vergleich zur Einheit kleine Konstante, die durch Gleichung (11) gegeben wird. Die Indizes p nehmen nur positive Werte an, weil $L_{-p} \equiv L_p$.

Setzen wir für $E^*_{n,p}$ und $y_{n,p}$ ihre durch (14) gegebenen Entwicklungen; wir erhalten so eine nach steigenden Potenzen der kleinen Größe α geordnete Reihe, deren Koeffizienten alle Null sein müssen, da die Gleichung (15') für beliebige Werte von α erfüllt sein muß. So bekommt man

$$\left\{\begin{array}{l} L_p[P_{n,p}] + E_n \cdot P_{n,p} = 0 \\ L_p[v_{n,p}] + E_n \cdot v_{n,p} + E_n x P_{n,p} + E'_{n,p} P_{n,p} = 0 \\ L_p[w_{n,p}] + E_n w_{n,p} + E_n x \cdot v_{n,p} + E'_{n,p} \cdot v_{n,p} + E'_{n,p} x P_{n,p} + E''_{n,p} P_{n,p} = 0 \end{array}\right\} \quad \text{(a)}$$

Die erste Gleichung ist identisch erfüllt, was den Ausdruck für die ersten Glieder der Entwicklung (14) rechtfertigt. Die zweite lautet

$$L_p[_{n,p}] + E_n[v_{n,p}] = -(E_n x + E'_{n,p}) P_{n,p} \quad \text{(b)}$$

wo $E'_{n,p}$ durch die Bedingung bestimmt wird, daß die Lösung $v_{n,p}$ der Gleichung (b) endlich und eindeutig bleibt in den kritischen Punkten $x = \pm 1$ der Gleichung.

Setzen wir formal

$$\left.\begin{array}{r} -(E_n x + E'_{n,p}) = \sum_{i=p}^{\infty} c^i_{n,p} \cdot P_{i,p} \\ v_{n,p} = \sum_{i=p}^{\infty} \gamma^i_{n,p} \cdot P_{i,p} \end{array}\right\} \quad \text{(c)}$$

$$p = 0, 1 \ldots n, \quad i = 1, 2, \ldots,$$

Indem wir die beiden Glieder der ersten Relation mit $P_{i,p} dx$ multiplizieren und von -1 bis $+1$ integrieren, erhalten wir mit Rücksicht auf die zwischen den orthogonalen Funktionen bestehenden Beziehungen (Zusatz III)

$$i = n \qquad -E'_{n,p} = c^n_{n,p} \quad \text{(d)}$$

$$i \neq n \quad -E_n \int_{-1}^{+1} x P_{n,p} P_{i,p} dx = c^i_{n,p} \int_{-1}^{+1} P^2_{i,p} dx, \quad \text{(d')}$$

Wir setzen die beiden Entwicklungen (c) in die Gleichung (b) ein und erhalten sofort durch Gleichsetzen der Glieder mit $P_{i,p}$ auf beiden Seiten, und mit Rücksicht auf die Beziehung

$$L_p[P_{i,p}[= -i(i+1) P_{i,p} = -E_i P_{i,p}$$

dic beiden Relationen

$$i = n \qquad 0 = c^n_{n,p} \quad \text{(e)}$$

$$i \neq n \quad (-E_i + E_n) \gamma^i_{n,p} = c^i_{n,p} \quad \text{(e')}$$

Hier sind die $c^i_{n,p}$ und also die $\gamma^i_{n,p}$ Null außer für $i \neq n \pm 1$ (Zusatz III). Aus (e') und (d') folgt in erster Annäherung die Bedingung

$$E'_{n,p} = 0, \quad \text{(f)}$$

für welche die Lösung

$$v_{n,p} = \gamma^{n-1}_{n,p} \cdot P_{n-1,p} + \gamma^{n+1}_{n,p} \cdot P_{n+1} \quad \text{(g)}$$

der Gleichung (b) endlich und eindeutig bleibt in den kritischen Punkten $x = \pm 1$. Die Gleichungen (d) und (e), in die wir für die Integrale und die E ihre Werte einsetzen (Zusatz III und Gl. 9) ergeben

$$\left.\begin{array}{l} \gamma^{n-1}_{n,p} = -\frac{n+1}{2} \cdot \frac{n+p}{2n+1} \\ \gamma^{n+1}_{n,p} = \frac{n}{2} \frac{n-p+1}{2n+1} \end{array}\right\} \quad \text{(h)}$$

gültig für die oben angegebenen Werte der Indizes.

In zweiter Annäherung findet man so nach demselben Verfahren für die dritte Gleichung (a)

$$E''_{n,p} = E_n R_{n,p} = n(n+1) R_{n,p}, \quad \text{(i)}$$

$$\left.\begin{array}{l} R_{n,p} = \frac{1}{2} \cdot \frac{(n+1)(n+p)(n-p)}{(2n+1)(2n-1)} \\ \qquad - \frac{1}{2} \cdot \frac{n(n+1+p)(n+1-p)}{(2n+3)(2n-1)} \end{array}\right\} \quad \text{(k)}$$

Es ist nicht nötig, den Wert von $w_{n,p}$ zu berechnen.

Zusatz II ($n = 0$).

Im Fall $n = 0$, ist auch p notwendig Null, und die Gleichung (8') reduziert sich auf

$$\frac{d}{dx}(1 - x^2)\frac{dy}{dx} + (E^*_{00} + kx) y = 0 \quad \text{(A)}$$

$$E^*_{00} = \frac{8\pi^2 A}{h^2} W_{00}, \quad k = \frac{8\pi^2 A}{h^2} \mu F. \quad \text{(B)}$$

Es handelt sich um die Bestimmung des Eigenwertes E_{00} als Funktion von k. In der Folge werden wir den Index 00 weglassen.

Die vorige Methode ist nicht mehr anwendbar, aber man kann leicht die Gleichung durch sukzessive Approximationen integrieren, wenn man bemerkt, wie bei α (Gl. 11), daß k sehr klein ist gegen die Einheit.

In erster Annäherung reduziert sich die Gleichung für $k = 0$ auf ihr erstes Glied, denn E^* wird zu E_0 (Gl. 14), d. h. Null (Gl. 9).

Wir setzen also, wie in Gleichung (14)

$$E^* = kE' + k^2 E''. \quad \text{(C)}$$

In diesem Falle ist die in den kritischen Punkten $x = \pm 1$ endliche Lösung von (A) eine konstante $y = y^0$.

In zweiter Annäherung müssen wir integrieren

$$\frac{d}{dx}(1 - x^2)\frac{dy^1}{dx} + (E^* + kx) y^0 = 0. \quad \text{(D)}$$

Man findet leicht

$$\left.\begin{array}{l} y^1 = \frac{A}{2} \log \frac{1+x}{1-x} + \frac{y^0 E^*}{2} \log(1 - x^2) + \\ \quad + \frac{k y_0}{2} \left\{x - \frac{1}{2} \log \frac{1+x}{1-x}\right\} + B, \end{array}\right\} \quad \text{(E)}$$

wo A und B willkürliche Konstanten sind y^1 muß endlich und eindeutig bleiben, wenn x

gegen ± 1 strebt, welche auch die Werte von k sind. Mit $1 - x = \xi$ und $1 + x = \eta$ (ξ, η sind kleine positive Größen), reduziert sich der Wert von y^1 in der Umgebung der kritischen Punkte auf

$$y^1 = -\frac{A}{2}\log\xi + \frac{y^0 E^*}{2}\log\xi + \frac{k y^0}{4}\log\xi$$

$$y^1 = \frac{A}{2}\log\eta + \frac{y^0 E^*}{2}\log\eta - \frac{k y^0}{4}\log\eta.$$

Damit diese Ausdrücke endlich bleiben, wenn ξ und η gegen Null gehen, ist es notwendig und hinreichend, daß die folgenden Beziehungen gelten

$$-\frac{A}{2} + \frac{y^0 E^*}{2} + \frac{k y^0}{4} = 0$$

$$\frac{A}{2} + \frac{y^0 E^*}{2} - \frac{k y^0}{4} = 0,$$

d. h.

$$A = \frac{k y^0}{2} \quad \text{und} \quad E^* = 0. \tag{F}$$

Mit Rücksicht darauf, daß (C) sich in erster Annäherung auf $E^* = kE'$ reduziert, erhält man

$$E' - 0. \tag{G}$$

Der Wert (D) von y^1 wird

$$y^1 = \left(\frac{kx}{2} + 1\right) y^0. \tag{G'}$$

Indem wir in dritter Annäherung diesen Wert für y in die Gleichung (A) einsetzen, und sie integrieren, finden wir endlich für den Eigenwert

$$E^* = -\frac{k^2}{6}. \tag{H}$$

Geben wir E^* und k ihre Werte, so erhalten wir schließlich für die Energie

$$W^*_{00} = -\frac{1}{6}\,\frac{8\pi^2 A}{h^2}(\mu F)^2. \tag{I}$$

Zusatz III.

In den Reihenentwicklungen nach orthogonalen Funktionen von Zusatz I braucht man folgende Integrale

$$i \neq n \qquad \int_{-1}^{+1} P_{n,p}\cdot P_{i,p}\,dx = 0, \qquad \int_{-1}^{+1} P^2_{n,p} = \frac{2}{2n+1}\,\frac{(n+p)!}{(n-p)!}\ ^{1)}$$

$$p = 0, 1 \ldots n$$

$$i \neq n+1, \qquad \int_{-1}^{+1} x P_{n,p} P_{i,p}\,dx = 0, \qquad \int_{-1}^{+1} x P_{n,p} P_{n-1,p}\,dx = 2\,\frac{(n+p)!}{(2n+1)(2n-1)(n-p-1)!}$$

$$p = 0, 1 \ldots n$$

Die ersten finden sich in den Lehrbüchern (z. B. Courant-Hilbert, S. 260). Das zweite erhält man leicht aus den beiden ersten und der folgenden Rekursionsformel

$$(n - p + 1)P_{n+1,p} - x(2n+1)P_{n,p} + (n+p)\,P_{n-1,p} = 0.$$

Diese Formel ergibt sich sofort aus p- bzw. $(p-1)$-maliger Differentiation und Multiplikation mit $(1 - x^2)^{p/2}$ der folgenden bekannten Rekursionsformel

$$(n+1)P_{n,0} - x(2n+1)P_{n,0} + nP_{n-1,0} = 0$$

$$\frac{d}{dx}P_{n+1,0} - 2x\frac{d}{dx}P_{n,0} + \frac{d}{dx}P_{n-1,0} = P_{n,0}.$$

Literatur.

1) P. Debye, Marx' Handb der Radiologie, **6.** Akad. Verl. Leipzig. Physik. Zeitschr. **13**, 97, 1912.
2) P. Langevin, Journ. de Phys. (4) **4**, 678, 1905; Ann. Chim. et Phys. (8), **5**, 70, 1905.
3) W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. **6**, 319, 1921.
4) L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Wash. **12**, 32, 1926; Phys. Rev. **27**, 568, 1926.
5) Frl. L. Mensing u. W. Pauli jr., Physik. Zeitschr. **27**, 509, 1926.
6) de Broglie, Ann. de Phys. (10) **3**, 22, 1925. E. Schrödinger, Ann. der Phys. **79**, 361, 1926 und **79**, 489, 1926.
7) P. Debye, Physik. Zeitschr. **27**, 67, 1926.
8) G. Hettner, Zeitschr. f. Phys. **2**, 349, 1920.
9) E. Schrödinger, loc. cit. 2. Arbeit, S. 510, Gl (18").
10) Courant-Hilbert, Meth. Math. Phys., S. 421.
11) E. Fues, Ann. der Phys. **80**, 367, 1926.

1) mit $0! = 1$.

Zürich, 17. Juli 1926.

(Eingegangen 20. Juli 1926.)

Ein neuer Apparat zur Messung kleiner und kleinster Kapazitäten.

Von Josef Tagger.

Durch den Harmskondensator[1]) wurde die Bestimmung einer Kapazität im Laboratorium auf eine neue Grundlage gestellt. Die früher

1) Physik. Zeitschr. **5**, 47, 1904.

schwierige Aufgabe wird durch ihn mit größter Präzision in einfacher Weise gelöst. In der angezogenen Arbeit schreibt Harms: „Ich halte die exakte Bestimmung kleiner Kapazitäten, etwa unter einigen 100 cm, nach den gewöhnlichen Methoden für unmöglich: Zuleitungen, Änderungen der Lage von Umschaltern haben außerordentlich großen Einfluß."

Seit Harms seinen Kondensator gebaut hat, sind reichlich 20 Jahre verflossen und die Meßtechnik hat inzwischen große Fortschritte gemacht. Eine Kapazität von 100 cm galt damals als klein, heute muß sie für viele Meßanordnungen als sehr groß bezeichnet werden, haben doch unsere heutigen Ein- und Zweifadenelektrometer Eigenkapazitäten, die auf wenige Zentimeter herabgehen.

Zur genauen Messung unserer heute kleinen Kapazitäten reicht der Harmskondensator, wenigstens in seiner jetzigen Bauart, schon mit Rücksicht auf seinen eigenen Kapazitätswert, nicht mehr aus. Es sind zwar Eichkondensatoren gebaut worden, die eine bedeutend kleinere, abstufbare Eigenkapazität besitzen, z. B. von Wulf[1]), der durch seine schöne Meßmethode sogar das geeichte Elektrometer entbehrlich macht, aber die Verbindungssonde ist geblieben. Bei dem großen Einfluß aber, den nach Harms schon bei viel größeren Kapazitäten Verbindungsleitungen und Umschalter besitzen, bedeutet die notwendige Rücksichtnahme auf diesen Einfluß besonders für den weniger erfahrenen Arbeiter immerhin einen gewissen Nachteil. Auch Wulf schenkt diesem Umstande in der zitierten Arbeit besondere Aufmerksamkeit.

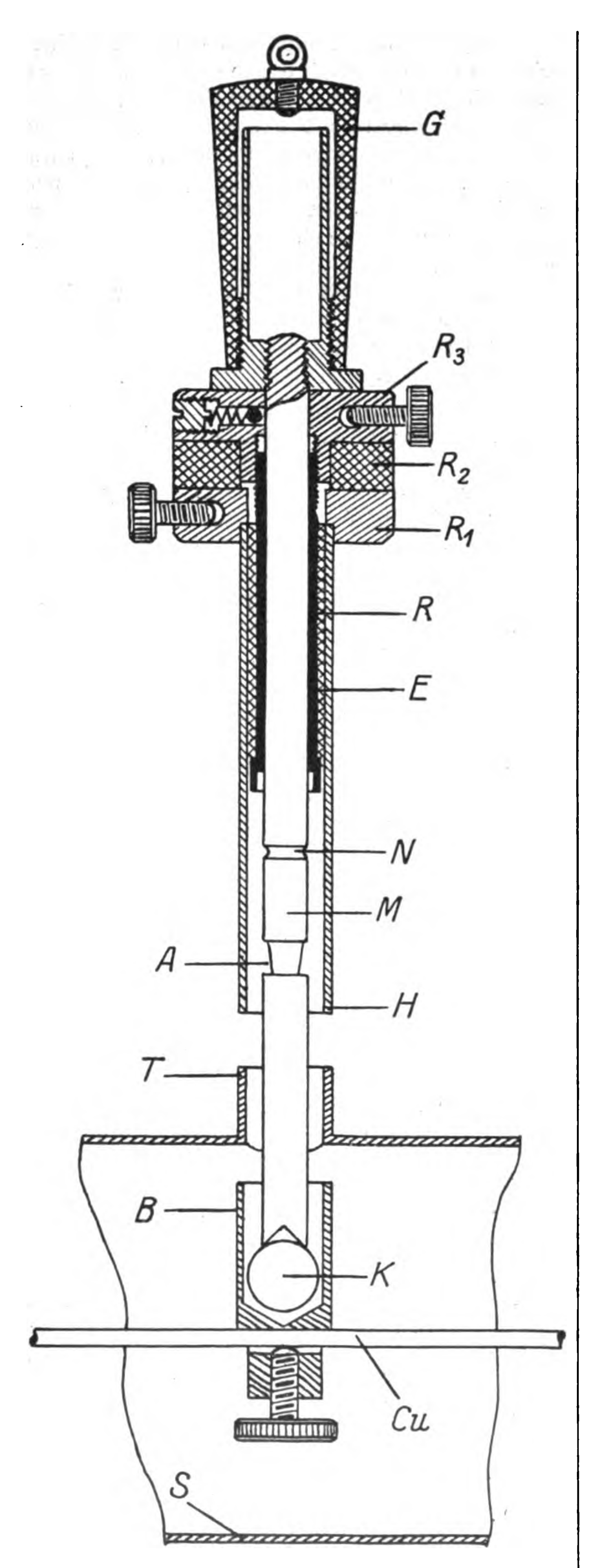
In dem Bestreben, derartige Messungen möglichst zu vereinfachen, habe ich nun einen kleinen Apparat für Kapazitätsmessungen gebaut, der keine Verbindungssonde erfordert und wohl auch noch einige andere Vorzüge aufweist. Im Prinzipe handelt es sich um die Rückkehr zur alten Methode der Kapazitätsmessung mit Hilfe einer Kugel.

„Die Schwierigkeiten der Kapazitätsbestimmung auf gewöhnlichem Wege liegen bei kleinen Kapazitäten darin, daß die Kapazität sehr abhängig ist von der Konfiguration der in der Nähe befindlichen Leiter." (Harms.) Dieser Umstand bewirkt nach Harms bei Anwendung der alten Kugelmethode Fehler bis zu 25 und mehr Prozent. Soll also die Methode brauchbar werden, so muß es gelingen, den Einfluß dieser Konfiguration zu stabilisieren. Dieses Ziel wurde auf sehr einfache Weise erreicht:

In einem starkwandigen Rohre R aus Messing oder Stahlbronze mit genau zylindrischer Bohrung ist ein zylindrischer Stahlmagnet M ohne Spielraum und merkliche Reibung verschiebbar. Das eine Ende des Magnets ist mit einem Hartgummigriffe G versehen, das andere trägt eine konische Ausnehmung. Außen ist das Messingrohr schwach konisch geformt. Über das Messingrohr ist eine außen und innen ebenfalls konische Hartgummihülse E von ungefähr 1 mm Wandstärke geschoben. Das Ganze sitzt in einem entsprechend weiten, in seiner unteren Hälfte zylindrisch, in seiner oberen Hälfte, die den beschriebenen Apparatteil aufnimmt, konisch geformten Messingröhre H. Die konischen Teile sind in der Zeichnung der geringen Abweichung wegen zylindrisch wiedergegeben. Am oberen Ende dieser Röhre sitzt ein starker Messingring R_1 mit Bohrung und Klemmschraube und darüber konzentrisch ein Hartgummiring R_2. Durch einen als Mutter ausgebildeten Ring R_3, der auf das mit Gewinde versehene obere Ende des engen Messingrohres R aufgeschraubt ist, kann dieses Rohr R samt seiner Ebonithülse mit großem Drucke in das äußere Mantelrohr eingepreßt werden. Das Ganze bildet also einen Körper, dessen Teile gegeneinander absolut unverschiebbar sind. Das untere Ende des Rohres R trägt eine kurze, weitere zylindrische Bohrung und ist außen konisch abgeschrägt, so daß eine scharfe Kreiskante entsteht. Legt man nun an das freie Ende des Magnetstabes eine Stahlkugel K entsprechender Größe und zieht den Stab langsam hoch, so wird sich die Kugel auf den Kreisring setzen und hier sitzen bleiben solange, bis der weiter hochgehende Magnet von der Kugel eine solche Entfernung erreicht hat, daß er das Kugelgewicht nicht mehr zu tragen vermag. In diesem Augenblicke fällt die Kugel ab. Verbinden wir den ebenfalls mit Klemmschraube versehenen Mutterring R_3 mit einem hohen Potential V, den Ring R_1 und damit auch das äußere Mantelrohr mit der Erde, so muß die Kugel, wenn der Apparat vertikal eingestellt ist, bei jedem Falle eine ganz bestimmte, kleine und immer dieselbe Elektrizitätsmenge mitnehmen. Damit ist die Vorrichtuug zur Kapazitätsmessung geeignet.

Die praktische Anwendung erfolgt sehr einfach. Als Beispiel nehmen wir eine Versuchsanordnung, die als Meßinstrument ein Quadrantenelektrometer enthält. Die Verbindung zwischen Elektrometer und übriger Apparatur stellen wir dadurch her, daß wir ein Quadrantenpaar durch einen starken Kupferdraht mit der übrigen Apparatur verbinden. Dieser Verbindungsdraht ist in der Figur mit Cu bezeichnet. Auf diesem Drahte befestigen wir einen als Klemme ausgebildeten kleinen Messingbecher B. Den Draht umschließen wir mit einem weiten

1) Physik. Zeitschr. **26**, 353, 1925.



geerdeten Messingrohr S, das, über dem Becher durchbrochen, einen kleinen Rohrstutzen aufgesetzt trägt. Nun stellen wir vertikal über den Becher in kleinem Abstande vom Rohrstutzen unseren Kugelapparat und legen die Kugel in den Becher. Die Quadranten mit dem Becher und alle Teile des Kugelapparates seien geerdet. Wir senken den Magnetstab soweit in den Becher, daß er die Kugel anzieht und heben ihn dann so hoch, daß die Kugel vom Sitze noch einige Millimeter absteht. Mit Hilfe einer Kreisnut N des Magnetstabes, in die durch Federdruck eine ganz kleine Stahlkugel, die durch eine kleine Bohrung des Mutterrings R_3 geführt wird, einspringt, wird der Magnetstab und mit ihm die Stahlkugel in dieser Lage festgehalten. Jetzt legen wir an den Ring R_3 und damit auch an die Stahlkugel die Spannung V und heben die Erdung des Bechers auf. Ziehen wir nun den Magnetstab ganz langsam bis zur Anschlagnut A hoch, so fällt die geladene Kugel in den Becher und gibt ihre Ladung ab. Mit dem Ablesen des Potentials V' am Elektrometer ist die Messung beendet. Beträgt die Kapazität der Kugel C cm, so ist die durch die Kugel auf die Versuchsanordnung übertragene Elektrizitätsmenge $C \cdot V$. Da diese Ladung die Versuchsanordnung mit dem Meßinstrument auf das Potential V' auflädt, so ist die Gesamtkapazität zu $C \frac{V}{V'}$ cm bestimmt.

Durch das Aufsetzen einer Schutzkappe entsprechender Höhe auf den Tubus T wird die Kapazität der Versuchsanordnung nicht geändert.

Für die Durchführung der Versuche habe ich mir ein Modell selbst angefertigt. Ursprünglich wollte ich für den Kugelsitz einen Hohlkonus verwenden, der einen Öffnungswinkel von 90°, später von 60° besaß, um die gleichmäßige Benutzung von Kugeln verschiedener Größe zu ermöglichen. Die Versuche haben ergeben, daß immer jene Kugel die übereinstimmendsten Werte liefert, die am Rande des Konus aufsitzt. Ich habe daher auf den Konus ganz verzichtet und das Ende des Führungsrohres mit einer mehrere Millineter tiefen, weiten zylindrischen Bohrung versehen. Auf diese Weise entstanden zwei scharfe Kreiskanten, die äußere, weite und die innere, die die 5 mm weite Bohrung für den Magnetstab abschließt. Beide kommen als Kugelsitz in Betracht. Während ich jedoch wegen ihrer leichten Zugänglichkeit die äußere Kante fehlerfrei herstellen konnte, habe ich der inneren Kante geringere Aufmerksamkeit geschenkt. Dies dürfte mit ein Grund sein, daß alle Kugeln, die auf der äußeren Kante aufsaßen, besser übereinstimmende Werte ergaben.

Den Gedanken, für den Kugelsitz magnetisches Material (Stahl und Nickel) zu verwenden, mußte

ich aufgeben, da es nicht möglich war, hierbei ein gleichmäßiges Abfallen der Kugeln zu erreichen. Bei der geringsten Abweichung von der vertikalen Lage pendelte die Kugel, bevor sie fiel, an den Rand des Sitzes und gab Kurzschluß mit dem Mantelrohre.

Als Kugeln verwendete ich wahllos Stahlkugeln, wie sie für Kugellager gebraucht werden. Die Kugeln wurden mit Benzin gewaschen und nur auf Rostfreiheit untersucht. Die Nadel des Quadrantenelektrometers und der Kugelapparat waren gemeinsam unter Vorschaltung eines Sicherungswiderstands von 5000 Ohm an eine Batterie von 50—60 Volt gelegt. Damit sind die Ausschläge proportional dem Quadrate der Nadelspannung.

Der Versuch, die Reproduzierbarkeit der Ausschläge durch Reproduktion der Nadelspannung mit Hilfe eines Präzisionsvoltmeters zu überprüfen, ist daher aussichtslos. Diese Überprüfung erfolgte viel genauer mit dem Kugelapparate selbst unter Verwendung verschiedener Kugelgrößen. Als Spannungsquelle benutzte ich eine Batterie von 50 kleinen Beutelelementen. Um die Spannung bequem abstufen zu können, verwendete ich eine Potentiometerschaltung mit einem Widerstande von 22000 Ohm. Obwohl bei dieser Anordnung die Stromentnahme 3 Milliamp. kaum überschritt, zeigten sich kleine Spannungsschwankungen der Batterie, die mit dem Voltmeter nicht bemerkbar waren, bei den Messungen mit dem Kugelapparat aber deutlich zum Ausdruck kamen. Ich mußte daher auf die Potentiometerschaltung verzichten und die Batterie als reine Spannungsquelle verwenden.

Die benutzten Kugeln hatten den Durchmesser von $^3/_8$, $^{11}/_{32}$, $^5/_{16}$, $^9/_{32}$ und $^1/_4$ Zoll bzw. 9,5, 8,7, 7,9, 7,1, und 6,3 mm. Die Kugeln der ersten drei Größen saßen hierbei auf der äußeren, die Kugeln von 7,1 und 6,35 mm Φ auf der inneren Ringkante. Verschiedene Serien zu je zehn Messungen ergaben für die angeführten Kugelgrößen größte Abweichungen vom Mittelwerte der Reihe nach von 1,5, 5, 5 Promille und 5 und 2 Proz. Für die Kugeln des äußeren Sitzes ist die Meßgenauigkeit also eine sehr große.

Von Bedeutung ist auch die Frage, ob Kugeln, die im Handel als gleich groß vertrieben werden, im Kugelapparate gleiche Werte ergeben. Ich habe wahllos 4 Kugeln von $^{11}/_{32}$ Zoll gekauft und damit wieder Serienmessungen durchgeführt. Die Mittelwerte der Ausschläge waren 283,9, 282,6, 283,0, 283,0. Die Vertauschbarkeit scheint also gegeben zu sein, die größte Abweichung dieser Werte untereinander erreicht nicht 5 Promille.

Um die Frage zu entscheiden, ob die Schirmwirkung des Mantelrohres eine ausreichende ist, habe ich im Gegensatze zum Vorgange bei den Messungen zuerst die Meßanordnung isoliert und dann erst die Spannung an den Kugelapparat angelegt. Eine Influenzwirkung konnte hierbei nicht nachgewiesen werden, das Quadrantenelektrometer zeigte keine Spur einer Bewegung. Der Tubus, durch den die Kugel in den Becher fällt, kann also unbedenklich mit der Schutzkappe geschlossen werden, wenn ein voller Abschluß der Versuchsanordnung nach Entfernung des Kugelapparats erforderlich scheint.

Der Grund für die frühzeitige Verwendung der Kugel zur Kapazitätsmessung liegt in der einfachen Beziehung, daß ihre Kapazität gleich ist ihrem Radius. Die Voraussetzung, unter der dies gilt, ist aber, wie Harms gezeigt hat, in der Praxis nie vorhanden, am allerwenigsten beim vorliegenden Apparate. Der Apparat muß daher geeicht werden. Mir handelte es sich nicht darum, eine genaue Eichung durchzuführen, es genügte die Bestimmung der Größenordnung. Zu diesem Zwecke wurde der Harmskondensator mit dem einen Quadrantenpaar verbunden, während das andere an Erde lag. Auf den Verbindungsdraht von den Quadranten zum Harmskondensator wurde der Becher des Kugelapparates aufgesetzt und die Verbindungsleitung entsprechend elektrostatisch geschützt. Um die Spannungseichung des Quadrantenelektrometers zu umgehen, wurde die an den Harms gelegte Spannung so gewählt, daß die mit der Nadelspannung geladene Kugel von $^3/_8$ Zoll und die Influenzladung des Harms am Instrumente nahezu denselben Ausschlag bewirkten. Die Ladungen wurden dann den Ausschlägen proportional gesetzt.

An die Nadel des Quadrantenelektrometers und auch an den Kugelapparat wurde eine Spannung von 49 Volt gelegt. Die größte Kugel bewirkte unter diesen Verhältnissen einen Ausschlag von 106,5 Partes. Eine influenzierende Spannung am Harms von 2,33 Volt ergab einen Ausschlag von 96 Partes. Da der Influenzierungskoeffizient des Harmskondensators mit 44,1 cm angegeben ist, betrug die Influenzladung des Harms $2,33 \times 44,1 = 102,7$ Volt cm. Die durch die Kugel übertragene Ladung war daher $\frac{106,5 \times 102,7}{96} = 113,93$ Volt cm und die Kapazität der Kugel $\frac{113,93}{49} = 2,32$ cm bei einem geometrischen Durchmesser von 0,95 cm.

Von den Versuchen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Ausschläge lagen mir eine Reihe von Messungsserien vor, die mit den

verschiedenen Kugeln bei konstanter Nadel- und Ladespannung gewonnen waren. Um Näherungswerte für die Kapazitäten der übrigen Kugeln zu gewinnen, war es daher ausreichend, die Kapazitätswerte der verschiedenen Kugelgrößen den auf dem angegebenen Wege gewonnenen Ausschlägen proportional zu setzen. Auf diese Weise ergaben sich auf Grund des Wertes von 2,32 cm der ersten Kugel für die kleineren Kugeln folgende Werte: 1,22, 0,73, 0,36, und 0,23 cm der Reihe nach für die Kugeldurchmesser von $^{11}/_{32}$, $^{5}/_{16}$, $^{9}/_{32}$ und $^{1}/_{4}$ Zoll.

Aus diesen Angaben und aus der Tatsache, daß die Isolation des Apparates ausreicht, um mehrere hundert Volt Ladespannung zu verwenden, kann leicht im einzelnen Falle geschlossen werden, welche Kapazitäten mit dem Apparate noch gemessen werden können. Die Empfindlichkeit des Elektrometers und auch seine Kapazität spielen hierbei natürlich eine ausschlaggebende Rolle.

Die Vertikalstellung des Kugelapparats wurde bei den Versuchen durch ein improvisiertes Stativ mit Hilfe einer Dosenlibelle erreicht. Das Abziehen der Kugel geschah immer von Hand. Die Ausführung des Apparates war nicht so vollkommen, daß das Abstoßen der Kugel hierbei immer ganz gleichmäßig erfolgt wäre. Besonders bei den beiden größten Kugeln kam es wiederholt vor, daß die Kugel im Falle die geerdete Mantelröhre berührte und ungeladen im Becher landete. Dadurch wurden Fehlmessungen automatisch ausgeschieden. Ruhiger dürfte das Ablösen der Kugel bei Anwendung eines Schnurzuges erfolgen, für welchen Zweck am Magnetgriffe, der, abschraubbar, in seinem Innern ein kleines Reservoir zur Aufnahme der Kugeln enthält, ein kleiner Messingring zur Befestigung der Schnur vorgesehen ist. Notwendig ist jedoch diese Art der Betätigung nicht, ich habe sie auch nicht versucht.

Ein großer Vorzug des Apparates ist seine Unverwüstlichkeit. Während alle Eichkondensatoren gegen mechanische Einwirkungen auf Grund ihres Baues empfindlich sind, ist der Kugelapparat fast als hieb- und stoßfest zu bezeichnen. Die Kante des Kugelsitzes, auf deren Intakthaltung es in erster Linie ankommt, sitzt geschützt tief im Innern des engen Mantelrohres.

Nicht zu übersehen ist auch die Tatsache, daß die Isolation bei diesem Apparate gar keine Rolle spielt. Die einzige bezügliche Forderung ist die, daß durch Isolationsfehler kein merklicher Spannungsabfall auftreten darf. Da aber der Apparat im Zeitpunkte der Messung mit der Stromquelle leitend verbunden ist, wird diese Forderung nicht bloß von Hartgummi, sondern von allen technischen Isoliermaterialien hinreichend erfüllt. Die Isolierfähigkeit der Versuchsanordnung aber wird durch den Kugelapparat überhaupt nicht berührt. Auch an die Isolierfähigkeit der Versuchsanordnung werden bei dieser Art der Messung im Gegensatz zu allen anderen Meßmethoden nur verhältnismäßig geringe Anforderungen gestellt, denn die Messungsdauer ist äußerst kurz, fast nur bestimmt durch die Einstelldauer des Meßinstruments, so daß Isolationsfehler kaum einmal eine Korrektur erfordern werden.

Kontaktpotentiale haben für den Apparat keine Bedeutung. Bei der geringen Eigenkapazität des Apparates kommen auch bei Messung kleinster Kapazitäten, wenn eine kleine Kugel zur Messung Verwendung findet, Ladespannungen in Betracht, denen gegenüber die durch Kontaktpotentiale zu befürchtenden Fehler verschwinden. In günstigem Sinne wirkt hier auch der Umstand, daß die Kugel im Becher in einem Faradayschen Käfige liegt und ihre Ladung gänzlich abgibt.

Bei der Kleinheit des Apparats und seiner einfachen Handhabung liegt der Gedanke nahe, den Kugelapparat direkt in das Meßinstrument einzubauen. Für das Quadrantenelektrometer läßt sich die Frage nach dieser Möglichkeit jedenfalls ohne weiteres bejahen. Ob dieser Einbau des ganzen Kugelapparats auch bei den Fadenelektrometern mit Vorteil durchgeführt werden kann, ist wohl zweifelhaft. Jedenfalls aber kann der Auffangbecher an jedem Elektrometer — Blättchen-, Faden-, Quadrant- und Saitenelektrometer — angebracht und auch dauernd eingebaut werden.

Den Bau des Kugelapparats hat die altbekannte Münchener Firma Edelmann übernommen. Über das Modell dieser Firma, den direkten Einbau des Kugelapparats in die Meßinstrumente, verschiedene Anwendungsmöglichkeiten des Kugelapparats und eventuell über einen elektromagnetisch betätigten Kugelapparat, von dem ein selbstgebautes Modell bereits vorliegt, hoffe ich noch berichten zu können.

Zum Schlusse mag nicht unerwähnt bleiben, daß Harms bereits im Jahre 1902, wie ich bei Durchsicht der Literatur gefunden habe[1]), einen erfolgreichen Versuch unternommen hat, die Kugelmethode für absolute Messungen brauchbar zu machen. Harms benutzte hierbei von einer Kapillare abfallende, geladene Tropfen (Wasser, Alkohol und Quecksilber), die er in dem mit einem Elektrometer verbundenen, als Faradayscher Käfig wirkenden Konduktor,

1) Ann. d. Phys. **10**, 825 f., 1903.

der elektrostatisch gut geschützt ist, auffängt. Die erzielte Meßgenauigkeit erreichte hierbei 5 Proz.

Zur vorliegenden vorzeitigen Mitteilung war ich aus internen Gründen veranlaßt.

Innsbruck, Physikalisches Institut der Universität, im Juni 1926.

(Eingegangen 15. Juli 1926.)

Zur anomalen Zerstreuung von α-Strahlen.

Von W. Hardmeier.

In einer früheren Arbeit[1]) wurden einige Resultate einer vorläufigen Berechnung der Zerstreuung von α-Strahlen beim Durchgang durch dünne Folien leichter Elemente veröffentlicht. Es sollen hier in Kürze einige Resultate der genauen Berechnung folgen.

Die Voraussetzungen, von denen ausgegangen wurde, sind die folgenden: Bei den leichten Elementen können schnelle α-Teilchen wegen der geringeren abstoßenden Kernladung bis in jene Umgebung des Kernes vordringen, in der wir für die Berechnung der gegenseitigen Kräfte zwischen α-Teilchen und Kern den letzteren nicht mehr als Punktladung betrachten dürfen. Nimmt man nun an, daß für die Zusammenhangskräfte der verschiedenen negativen und positiven Bestandteile des Kernes im wesentlichen die Coulombschen elektrostatischen Kräfte maßgebend sein sollen, so wird sich der Kern in dem starken elektrischen Felde des herannahenden α-Teilchens nicht wie ein starres Gebilde verhalten, sondern es wird sich eine gewisse Verschiebung seiner Ladungen ergeben. Diese elektrostatische Induktionswirkung des α-Teilchens auf den Kern wurde schon früher von Pettersson[2]) zur Erklärung der von Bieler[3]) gefundenen Abweichungen von der normalen Zerstreuung vorgeschlagen. Sie läßt sich am einfachsten dadurch beschreiben, daß man dem Kern neben seiner Ladung eine gewisse Polarisierbarkeit α zuschreibt, definiert durch das elektrische Moment, das er im elektrischen Felde von der Feldstärke 1 annimmt.

1) P. Debye u. W. Hardmeier, Physik. Zeitschr. **27**, 196, 1926.

2) H. Pettersson, Wien. Ber. (IIa) **133**, 509, 1924. Bei der früheren Publikation waren uns die hierhergehörigen Arbeiten von Herrn Pettersson noch nicht bekannt; wir freuen uns hier feststellen zu können, daß die Grundideen der Erklärung in qualitativer Form in jenen Arbeiten enthalten ist.

3) E. S. Bieler, Proc. Roy. Soc. A. Vol. **105**, 434, 1924.

Wir betrachten nun die Bewegung eines α-Teilchens von der Ladung e, der für die Mitbewegung des Kerns korrigierten Masse m und der Anfangsgeschwindigkeit v, deren ursprüngliche Richtung den Abstand a vom Kern haben möge. Eine allfällige Polarisierbarkeit des α-Teilchens selber, sowie die Möglichkeit unelastischer Stoßwirkungen sollen vorläufig unberücksichtigt bleiben. Hat der Kern die Ladung E und die oben definierte Polarisierbarkeit α, so wird im Abstand r die potentielle Energie eines α-Teilchens

$$U = \frac{eE}{r} - \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{e^2}{r^4}.$$

Führen wir nun ein Polarkoordinatensystem r, φ ein, mit dem Kern als Zentrum, so wird nach Energie- und Impulssatz

$$\frac{dr}{d\varphi} = a\sqrt{\frac{r^4}{a^4} - 2\frac{eE/a}{mv^2} \cdot \frac{r^3}{a^3} - \frac{r^2}{a^2} + \frac{\alpha}{a^3} \cdot \frac{e^2/a}{mv^2}}$$

oder bei Einführung der dimensionslosen Größen[1])

$$\sigma = \frac{1}{r} \cdot \frac{eE}{mv^2} \qquad p = a\frac{mv^2}{eE} \qquad q = \alpha\frac{e}{E}\left(\frac{mv^2}{eE}\right)^3$$

$$\varphi = \int_0^\sigma \frac{p\,d\sigma}{\sqrt{1 - 2\sigma - p^2\sigma^2 + q\sigma^4}}.$$

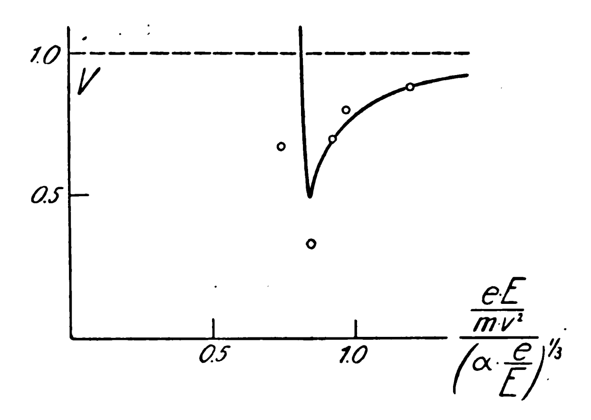
Die Werte dieses elliptischen Integrals und damit die Form der Bahnkurven und die Größe der totalen Ablenkung[2]) bei verschiedenen Anfangsbedingungen sind nunmehr berechnet worden, während früher dafür bloß eine Näherung angegeben werden konnte, die dadurch erhalten wurde, daß man den Einfluß der Polarisierbarkeit des Kernes auf die Bahnkurve bloß als Störung betrachtete. Die genaue Rechnung zeigt, daß jene Näherung den charakteristischen Verlauf darstellt, solange der Ablenkungswinkel 90° nicht wesentlich übersteigt und der Parameter q von der Größenordnung 1 bleibt, d. h. also die Geschwindigkeit des α-Teilchens eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Darüber hinaus war eine Übereinstimmung auch gar nicht zu erwarten.

Als Beispiel für die bei größeren Geschwindigkeiten oder Ablenkungswinkeln sich ergebenden Abweichungen von der normalen Zerstreuung sei hier das Resultat der genauen Berechnung beim Ablenkungswinkel 135° mitgeteilt, für den Messungen an Aluminium und Magnesium durch Rutherford und Chadwick[3]) vorliegen.

1) Aus rechnerischen Gründen wurden die in der früheren Arbeit eingeführten Parameter durch die obigen ersetzt.

2) Für einen ruhend gedachten Kern.

3) E. Rutherford und S. Chadwick, Phil. Mag. **50**, 889, 1925.



Die Kurve in der Figur stellt das Verhältnis V der α-Teilchenzahlen dar, die mit und ohne Wirkung der Polarisation des Kernes in einen kleinen Raumwinkel um 135^0 abgelenkt werden. Da die Messungen dieses Verhältnis als Funktion der reziproken anfänglichen kinetischen Energie darstellen, so wurde hier als Abszisse

$$\frac{1}{q^{1/3}} = \frac{\dfrac{e \cdot E}{mv^2}}{\left(\alpha \cdot \dfrac{e}{E}\right)^{1/3}}$$

gewählt. In die Figur eingetragen sind die Resultate der Messungen von Rutherford und Chadwick an Aluminium. Dabei muß hier für eine befriedigende Darstellung die Polarisierbarkeit des Aluminiumkernes zu $0{,}5 \cdot 10^{-36}\,\mathrm{cm}^3$ angenommen werden, kleiner also, als bei der genäherten Rechnung, aber wiederum im Einklang mit der Theorie, nach der α von der Größenordnung des Kernvolumens erwartet werden muß[1]).

Bedeutungsvoll ist wohl der Umstand, daß die experimentell gefundene Abhängigkeit der Teilchenzahlen von Anfangsgeschwindigkeit und Ablenkungswinkel in ihrem ganzen Verlauf durch die einfache Annahme einer Polarisierbarkeit des Kernes gedeutet werden kann. Sogar das auf den ersten Blick merkwürdige Wiederansteigen der Teilchenzahlen bei großen Geschwindigkeiten ergibt sich hier, ohne daß dafür eine spezielle Hypothese über eine neue Zunahme der abstoßenden Kräfte bei größerer Annäherung eingeführt zu werden brauchte. Daß eine solche Zunahme überhaupt eintreten muß, läßt eine einfache Überlegung sogar direkt erkennen.

Wir denken uns α-Teilchen gleicher, aber großer Anfangsgeschwindigkeit gegen einen Kern geschleudert, wobei der Abstand a der Anfangsrichtung von diesem immer mehr abnehmen möge; dann wird vorerst der Ablenkungswinkel ständig zunehmen. Die Polarisation des Kernes, die eine Verkleinerung des Ablenkungswinkels bewirkt, wird sich dabei anfänglich kaum bemerkbar machen; sie wächst aber mit der Abnahme des Abstandes sehr viel rascher als die elektrostatische Abstoßung. Der Ablenkungswinkel nimmt so immer weniger zu, und schließlich übertrifft die Abnahme der Ablenkung infolge der Polarisationswirkung die Zunahme, die durch die elektrostatische Abstoßung bei weiterer Verkleinerung des Anfangsabstandes eintreten würde. Die totale Ablenkung nimmt nicht mehr zu, sondern wieder ab. Die jetzt auftretenden Bahnkurven sind unter dem Einfluß der umgekehrt mit der fünften Potenz des Abstandes variierenden, anziehenden Polarisationswirkung nicht mehr hyperbelähnlich, sondern können den Kern sogar mehrfach umschlingen, bis bei weiterer Abnahme des Anfangsabstandes die α-Teilchen schließlich eingefangen werden. In dem Winkelbereich, in dem der maximale Ablenkungswinkel liegt, häufen sich die α-Teilchen an und ergeben so die beobachtete Wiederzunahme. Daß die durch die Polarisation des Kernes bewirkte Anziehung des α-Teilchens die Abstoßung durch die Kernladung bei den für die obigen Überlegungen in Frage kommenden Bedingungen tatsächlich übertreffen und damit dann zum Einfangen des α-Teilchens durch den Kern führen kann, wurde schon in der früheren Arbeit gezeigt. Je größer dabei die Anfangsgeschwindigkeit des α-Teilchens ist, desto kleiner wird der Winkel der möglichen maximalen Ablenkung.

Diese Überlegungen ergeben somit für α-Teilchen konstanter großer Geschwindigkeit neben der früher betrachteten Abnahme für einen bestimmten Ablenkungswinkel eine Wiederzunahme des Verhältnisses der mit und ohne Polarisationswirkung berechneten α-Teilchenzahlen. Es müßte sich demnach, wenn die Bielerschen Messungen mit schnellen α-Teilchen auf größere Ablenkungswinkel erstreckt würden, auch dort eine analoge Zunahme zeigen, während dann jenseits jenes Grenzwinkels nur noch die kleine Zahl jener α-Teilchen erhalten würde, die infolge der Polarisationswirkung zwar noch nicht eingefangen, aber über alle möglichen Winkel zerstreut werden. Als eine erste experimentelle Andeutung dafür dürfen wir vielleicht die Bemerkung Petterssons[1]) betrachten, daß bei Beobachtung unter 150^0 bei Zerstreuung durch Aluminium, Magnesium und Kohlenstoff

1) Anmerkung bei der Korrektur. Eine unterdessen erfolgte genaue Berechnung des Minimums des Verhältnisses v sowie die Berücksichtigung der Mitbewegung des Kernes ergeben eine noch befriedigendere Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten.

1) H. Pettersson, Wien. Ber. (IIa), 133, 510, 1924.

keine oder nur sehr wenige α-Teilchen gefunden wurden.

Von Smekal[1]) wurden kürzlich eine Reihe von Umständen hervorgehoben, welche die hier zugrunde gelegte einfache Annahme komplizieren müssen. Die nunmehr vorliegende genauere Rechnung scheint aber doch eine im wesentlichen zutreffende Übersicht über die experimentell gefundenen Verhältnisse zu liefern. Dabei liegt es uns aber ferne, in dieser Rechnung mehr als eine zweite Näherung zu sehen; wir sind vielmehr mit Herrn Smekal der Ansicht, daß die von ihm erwähnten Nebenumstände wohl ebenfalls von Einfluß auf die Zerstreuung der α-Strahlen sein werden.

Herrn Prof. Dr. P. Debye möchte ich hier noch für seine Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

Zürich, den 14. Juli 1926.

1) A. Smekal, Physik. Zeitschr. **27**, 383, 1926.

(Eingegangen 14. Juli 1926.)

Zur Raumladungsmessung in der freien Atmosphäre.

Von H. Benndorf.

Zweck dieser Zeilen ist es, auf eine Fehlerquelle bei Raumladungsmessungen nach der Thomsonschen Käfigmethode aufmerksam zu machen, die bis jetzt den Beobachtern entgangen zu sein scheint; ihr Einfluß ist so beträchtlich, daß sie sogar ein falsches Vorzeichen der Ladung vortäuschen kann.

Die von W. Thomson angegebene Methode, eine in der Luft vorhandene Raumladung zu messen, besteht bekanntlich darin, daß mittels einer Potentialsonde (Tropfelektrode, Poloniumsonde usw.) das Potential im Innern eines zur Erde abgeleiteten Drahtnetzkäfigs gemessen wird. Hat der Käfig die Gestalt einer Kugel, so besteht zwischen der mittleren Raumladungsdichte ϱ im geerdeten Käfig vom Radius r und dem Potential im Mittelpunkt die Beziehung $V = \frac{2\pi}{3} r^2 \varrho = 2{,}09\, r^2 \varrho$; hat der Käfig die Gestalt eines Würfels, von der Seitenlänge a, so gilt $V = 0{,}71\, a^2 \varrho$[1]). Diese Formeln gelten unter der Voraussetzung, daß innerhalb eines geerdeten Drahtnetzkäfigs überall das Potential 0 herrscht, wenn keine Raumladung in der Luft vorhanden ist.

Diese Voraussetzung ist nun in Wirklichkeit keineswegs erfüllt, wenigstens nicht bei den unedlen Metallen, die man zu Drahtnetzen zu verwenden pflegt. Es ist schon lange bekannt, daß eine Tropfelektrode, deren Abtropfstelle im Inneren eines geerdeten Metallgehäuses liegt, keineswegs das Potential 0 annimmt, sondern ein von der Natur des Metalles abhängiges Potential, das ein Volt und mehr betragen kann.

So haben z. B. F. Exner und J. Tůma[2]) Beobachtungsresultate veröffentlicht, die sich auf diese Potentiale „Voltaeffekt" beziehen. Eine Quecksilbertropfelektrode, die mit einem Quadrantenelektrometer verbunden war, tropfte innerhalb eines geerdeten Metallzylinders ab. Exner und Tuma fanden, daß die Tropfelektrode folgende positive Potentiale annahm:

Material des geerdeten Zylinders:	*Na*	*Mg*	*Zn*	*Al*	*Pb*	*Sn*	*Fe*	*Cu*	*Ag*	*Pt*	*Au*	*C*
Potential:	2,47	1,38	1,08	0,98	0,72	0,67	0,56	0,33	0,18	0,05	—0,05	0,0

Die Zahlenwerte für das Potential der Tropfelektrode sind in Daniell angegeben, das für diese Zwecke genügend genau gleich einem Volt gesetzt werden kann. Die Potentiale hängen von der Oberflächenbeschaffenheit der Metalle ab; die oben angeführten Zahlenwerte gelten für frisch abgeschmirgelte Metalloberflächen.

Ähnliches ergibt sich, wenn man statt der Tropfelektrode als Potentialsonde ein Metall verwendet, das mit einer radioaktiven Substanz bedeckt ist. Versuche, die Herr Steinmaurer im Grazer Physikalischen Institut ausgeführt hat und über die an anderer Stelle berichtet werden soll, ergaben: Poloniumsonde aus Goldblech gegen *Cu* + 0,2 Volt, *Fe* + 0,3 Volt, *Zn* + 0,8 Volt, *Al* + 1,0 Volt; Poloniumsonde aus Kupferblech gegen *Cu* + 0,05 Volt, *Fe* + 0,2 Volt, *Zn* + 0,7 Volt, *Al* + 0,9 Volt.

Dieselben Sonden sowie eine Ioniumsonde in vernickeltem Metallgehäuse in die Mitte eines geerdeten Drahtnetzwürfels aus verzinktem Eisendraht von etwa 1 dm Seitenlänge gebracht, ergaben Potentiale von 0,4 bis 0,7 Volt.

Da die auf solche Weise gemessenen Potentialdifferenzen stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Metalle abhängen, geben die obigen Zahlen nur die Größenordnung des Effektes an.

1) A. Daunderer, Zeitschr. f. Math. u. Physik. **57**, 293, 1909.

2) Studien zur Theorie des galvanischen Elementes. Wien. Ber. **97**, 917, 1888.

Tabelle

	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.	Jahr
ϱ in Ces/m³ (Kähler)	0,67	0,67	0,65	0,65	0,54	0,52	0,51	0,36	0,49	0,58	0,67	0,66	0,58
Angenommene 0,3 Volt	0,48	0,48	0,46	0,46	0,35	0,33	0,32	0,17	0,30	0,39	0,48	0,47	0,39
Voltadifferenz 0,6 Volt	0,30	0,30	0,28	0,28	0,17	0,15	0,14	−0,01	0,12	0,21	0,30	0,29	0,21
0,9 Volt	0,11	0,11	0,09	0,09	−0,02	−0,04	0,05	−0,20	−0,07	0,02	0,11	0,10	0,02
ϱ (Obolensky)	0,04	0,04	0,04	0,06	0,01	0,01	−0,007	−0,05	−0,2	0,01	0,04	0,08	0,0035

Aus dem Dargelegten ist zu ersehen, daß dieser Voltaeffekt eine Fehlerquelle für alle Raumladungsmessungen nach der Käfigmethode bildet. Welchen Einfluß diese auf die Resultate haben kann, soll in Folgendem untersucht werden.

Eine Raumladung von 0,5 Ces/m³ [1]) erzeugt in der Mitte eines würfelförmig gebauten, geerdeten Drahtnetzkäfigs von 82 cm Seitenlänge ein Potential von 0,7 Volt, im Innern eines kugelförmigen Käfigs von 62 cm Radius 1,2 Volt. Daher täuscht eine Voltadifferenz von 0,7 Volt, wie sie etwa einer Poloniumsonde auf Gold gegen ein verzinktes Eisendrahtnetz entsprechen dürfte, im obigen Würfelkäfig das Vorhandensein einer positiven Raumladung von 0,5 Ces/m³, im kugelförmigen Käfig von 0,4 Ces/m³, vor, also Werte von derselben Größenordnung, wie sie in der freien Atmosphäre vorkommen können.

Welchen Betrag diese Fehlerquelle bei den Messungen, die Kähler[2]) in Potsdam und Dorno und Kähler[3]) in Davos angestellt haben, verursacht hat, läßt sich aus den Veröffentlichungen nicht sicher abschätzen, da weder das Metall der Potentialsonde, noch das des Drahtnetzes angegeben ist. Kähler berechnet Werte der Raumladung in seinem Würfelkäfig von 82 cm Seitenlänge, die in Ces/m³ in der Tabelle angegeben sind. Man kann nun den Versuch machen, unter Annahme des Vorhandenseins einer bestimmten Voltadifferenz, die von Kähler berechneten Werte zu korrigieren. Dies ist in den drei folgenden Zeilen der Tabelle geschehen; zum Vergleich sind in der vierten Zeile die Werte, die Obolensky[4]) in Petersburg nach einer ganz anderen Methode erhalten hat, angegeben.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß bei Annahme einer durchaus möglichen Voltadifferenz, die Werte der Potsdamer Raumladungsmessungen etwas ihre Sonderstellung verlieren und besser mit den an anderen Orten und nach anderen Methoden gemessenen Werten übereinstimmen, indem sich auch negative Werte der Raumladungen und ein niedrigeres Jahresmittel ergeben.

Ähnliches gilt für die nach derselben Methode angestellten Messungen von Dorno und Kähler in Davos.

Ob sich nachträglich die Zahlen der Potsdamer und Davoser Messungen noch werden korrigieren lassen, hängt wesentlich davon ab, welchen Änderungen die Voltadifferenzen zwischen Sonde und Drahtnetz im Laufe der Zeit unterliegen, worüber noch keine Erfahrungen vorliegen. Es wäre jedenfalls sehr interessant, wenn die Herren Dorno und Kähler, falls die von ihnen verwendeten Potentialsonden und Drahtnetze noch vorhanden sind, die Voltadifferenzen nachträglich, wenigstens der Größenordnung nach, bestimmen würden[1]).

Da die Käfigmethode vor den anderen Methoden der Raumladungsmessungen unstreitig den Vorzug größerer Einfachheit und Bequemlichkeit besitzt, wäre es wünschenswert, sie so auszugestalten, daß die oben besprochene Fehlerquelle praktisch unschädlich gemacht wird. Dies kann erreicht werden durch Vergrößerung der Käfigdimensionen und dadurch, daß die Voltadifferenz zwichen Potentialsonde und Käfigmaterial auf einen möglichst kleinen Betrag herabgedrückt wird. Dies ließe sich meines Erachtens leicht erzielen, wenn man Drahtnetze aus Kupferdraht und eine Poloniumsonde aus Kupferblech verwenden würde. Versuche in dieser Richtung sollen im hiesigen Physikalischen Institut durchgeführt werden.

Zusammenfassung.

Es wird auf eine bisher unbeachtete Fehlerquelle bei Raumladungsmessungen nach der Käfigmethode aufmerksam gemacht, die darin besteht, daß zwischen Sonde und Drahtnetz auch eine Potentialdifferenz vorhanden sein kann, wenn keine Raumladung da ist. Es wird wahr-

1) 1 Ces = Abkürzung für die elektrostatische Einheit der Elektrizitätsmenge; siehe Physik. Zeitschr. 25, 60. 1924.

2) Met. Zeitschr. 40, 204, 1923.

3) Met. Zeitschr. 42, 474, 1925.

4) Ann. d. Phys. 77, 644. 1925.

1) Anmerkung bei der Korrektur: Herr Dorno war so freundlich auf meine briefliche Anfrage hin, die Voltadifferenz zwischen seiner Potentialsonde und dem Käfignetz (Kupfer, verzinkter Eisendraht mit Spirituslack gestrichen) zu messen; sie beträgt etwa 0,4 Volt.



scheinlich gemacht, daß die auffallenden und von den Beobachtungen nach anderen Methoden stark abweichenden Werte, die in Potsdam und Davos nach der Käfigmethode gefunden wurden, ihre Ursache in dem Vorhandensein dieser Fehlerquelle haben. Es werden Vorschläge zur Beseitigung dieser Fehlerquelle gemacht.

Graz, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1926.

(Eingegangen 27. Juli 1926.)

BESPRECHUNGEN.

E. Heinrich u. R. Stückle, Wärmeübergang von Öl an Wasser in einfachen Rohrleitungen und Kühlapparaten. Druckabfall in Kühlapparaten. (Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 271), IV u. 60 Seiten, mit 67 Abbildungen und 16 Zahlentafeln. Berlin, VDI-Verlag. 1925. M. 13.—.

Zur Sammlung von Erfahrungszahlen über den Wärmeübergang in Kühlern von Kraftmaschinen wurde die Wärmeabgabe von Öl an Wasser durch einfache Rohrleitungen in fünf verschiedenen Ölrückkühlern untersucht. Von diesen wird der erste den Physiker am meisten interessieren, da er nur aus einem einzelnen Rohr bestand, durch das das Kühlwasser in einem 2. Rohr floß. Die übrigen Kühler sind kompliziertere Röhrensysteme, die mehr für die Praxis in Betracht kommen. Bestimmt wurde der Strömungswiderstand und vor allem der Wärmedurchgang als Funktion von Öl- und Wassergeschwindigkeit, Temperatur und Ölzähigkeit. Wenn auch die Genauigkeit nicht über das durch industrielle Verhältnisse gegebene Maß hinausgeht, so bietet die Arbeit doch manche Anregung und ist mit ihren Versuchen ein schöner Beitrag zur Klärung der vorliegenden Fragen. J. Schmekel.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Teil I, Edelgase. Gr. 8°, XV u. 251 S. mit 6 Abbildungen. Leipzig und Berlin, Verlag Chemie 1926. M. 39.—, Subskr.-Pr. M. 29,50.

Es ist klar, daß die Redaktion eines „Handbuches der anorganischen Chemie" bei Abfassung des Bandes „Edelgase" vor ganz besondere Aufgaben gestellt ist. Der Standpunkt einer strengen Beschränkung auf „chemisches" Material würde bei dem Charakter der Edelgase ja nur ganz verschwindend weniges, negatives oder umstrittenes Material übrig lassen, ein Material, mit dem weder dem Chemiker noch dem Physiker besonders gedient wäre. Es ist daher in hohem Maße erfreulich, daß R. J. Meyers Redaktion diesen Weg nicht gegangen ist, sondern, der innigen Verflechtung von Physik und Chemie bewußt, den entscheidenden Schritt getan hat, unter weitestgehender Heranziehung „rein physikalischer" Beobachtungen und Anschauungen eine im Rahmen des Möglichen vollständige Monographie und Bibliographie der Edelgase herauszubringen. Und es darf gesagt werden, daß die Redaktion (im besonderen wohl die speziellen Bearbeiter des Bandes: Struwe, Johow und Pietsch) bei dieser Aufgabe eine sehr glückliche Hand bewiesen und damit diese große physikalische Belastungsprobe in einer Weise bestanden hat, die für das ganze Werk weiterhin das Beste erwarten läßt.

Die Anordnung des Stoffs, insbesondere der physikalischen Eigenschaften, nach Atomeigenschaften, mechanisch-thermischen, optischen, magnetischen, elektrischen Eigenschaften bei jedem Element, kann als sowohl grundsätzlich rationell wie jedem praktischen Bedürfnis entsprechend, somit als durchaus glücklich bezeichnet werden. Die Darstellung im einzelnen hält die richtige Mitte zwischen lexikalischer Kürze und textlicher Lesbarkeit. Insbesondere verdient dabei hervorgehoben zu werden (gegenüber dem alten „Gmelin-Kraut" z. B.), daß überall trotz Berücksichtigung auch älterer Arbeiten der neueste Stand der Fragen mühelos ersichtlich ist. Eine große Erleichterung für den Gebrauch des Buches ist die in diesem Band zum erstenmal in großzügiger Weise angewandte tabellarische Darstellung für variable Größen sowie für Werte verschiedener Beobachter. Auch ist hier erstmalig eine von nun an für das ganze Werk einheitlich maßgebende Bezeichnung von Formelgrößen und Maßeinheiten konsequent durchgeführt, im wesentlichen im Anschluß an den AEF.

Im ganzen stellt der Band ein sehr wertvolles Glied und in seiner Eigenart einen erfreulichen Präzedenzfall in dem großangelegten Werke des „neuen Gmelin" dar, darüber hinaus gibt er auch denen, die am Ganzen weniger interessiert sind, also besonders speziellen Physikern, eine mit modernen Hilfsmitteln der Literaturauswertung und in modernem Geiste geschriebene, ausgezeichnete Monographie in die Hand. G. M. Schwab.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Halle für angewandte Mathematik Dr. Heinrich Behmann (bisher in Göttingen), an der Universität Gießen für Chemie Dr. O. Behaghel, an der Universität Tübingen Dr. Ernst Klenk für physiologische Chemie, an der Universität Wien Dr. Walther Mayer für Mathematik.

Ernannt: Der Privatdozent für Astronomie und Mathematik an der Universität Breslau Dr. Erich Schönberg zum a. o. Professor ebenda, der Abteilungsvorsteher am chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Hans Lindemann zum a. o. Professor ebenda, der Meteorologe an der staatl. meteorologisch-hydrographischen Anstalt in Stockholm Dr. F. W. Lindholm als Nachfolger des zurückgetretenen Professor Dr. Carl Dorno zum Leiter des von letzterem gegründeten physikalisch-meteorologischen Instituts in Davos.

Gestorben: Der emeritierte ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Karlsruhe Geheimer Hofrat Dr. Adolf Krazer.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye,** Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 18. Ausgegeben am 15. September 1926. 27. Jahrgang.
No. 718. Printed in Germany.

INHALT:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 18. | 15. September 1926. | 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 20 am 5. Oktober 1926.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Absorption von linear und zirkular polarisiertem Licht.

Von E. v. Angerer und G. Joos.

I. Einige theoretische Überlegungen.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche wurden im Juli 1924 begonnen auf Grund von Überlegungen, die sich an die Versuche von R. W. Wood und seinen Mitarbeitern[1]) über die Polarisation des Resonanzlichts anschlossen. Durch äußere Umstände erlitten diese Versuche mehrfache Unterbrechungen, so daß sie erst jetzt zu einem Abschluß gebracht werden konnten.

Das Ziel dieser Experimente, bei der Absorption von Licht in Gasen ein verschiedenes Verhalten gegenüber polarisiertem Licht aufzusuchen, also nach Eigenschaften zu fahnden, die uns nur bei Kristallen geläufig sind, erscheint zunächst ziemlich phantastisch. Denn das verschiedene Verhalten des Turmalins gegen verschieden polarisiertes Licht ist eine Folge der regelmäßigen Lagerung der Elementarbausteine, die bei einem Gas ohne Einwirkung äußerer magnetischer oder elektrischer Felder sehr unwahrscheinlich ist. Und doch lassen sich Fälle angeben, bei denen lediglich unter Einwirkung des Lichts ein derartiges anisotropes Verhalten sehr wohl denkbar ist. Bei Vorhandensein eines richtenden Magnetfelds, dessen Betrag dabei von der Größenordnung eines Gauß sein kann, lassen sich Kombinationen angeben, bei denen eine Abhängigkeit der Absorption von der Polarisation sogar mit Sicherheit folgt. Es werde z. B. Quecksilberdampf, der sich in einem Magnetfeld, das parallel der Z-Achse gerichtet ist, befindet, mit parallel Z polarisiertem Licht der Linie 2536 ($1^1S_0 - 2^3P_1$) bestrahlt, und zwar sei die Richtung des einfallenden Strahls senkrecht zu Z. Dann kann nach dem Schema des Zeemaneffekts dieser Linie (Fig. 1) nur der Übergang nach dem magnetischen Teilniveau 0 stattfinden. Würde man nun gleichzeitig in derselben Richtung und Polarisationsebene Licht von 4358 ($2^3P_1 - 2^3S_1$) einstrahlen, so könnte dieses nicht absorbiert werden, denn von dem Teilniveau 0 gehen nur $\perp$ polarisierte Komponenten aus. Wäre dagegen das Licht beider Wellenlängen unpolarisiert oder zirkular polarisiert, so fände Absorption der Linie 4358 durch die angeregten Atome statt. Nach den zahlreichen Versuchen über die Polarisation des Resonanzlichts, welche in vollkommener Übereinstimmung mit dem Zeemaneffektschema stehen, dürfte dieser Effekt so gesichert sein, daß die experimentelle Prüfung überflüssig ist.

Viel weniger klar liegen die Dinge bei Abwesenheit des Feldes. R. W. Wood beobachtete bei Hg 2536 im feldfreien Raum eine Polarisation von 90 Proz., die sich bei Ausschaltung aller Störungen wohl auf 100 Proz. erhöhen würde[1]). Die Erklärung dieses hohen Polarisationsgrads macht der „reinen" Bohrschen Theorie, welche nur mit Elektronenbahnen und dem Korrespondenzprinzip arbeitet, erhebliche Schwierigkeiten. Man kommt bei ihr nicht um die recht fremdartige Annahme herum, daß im Licht der Resonanzlinie etwas Ähnliches wie

1) Literatur vgl. den Bericht von W. Hanle, Ergebnisse d. exakten Naturwiss. 4, 219, 1925.

1) Vgl. indes die neuen Ergebnisse von V. v. Keußler. Physik. Zeitschr. 27, 313, 1926.



eine Orientierung der Atome eintrete[1]). Heisenberg nimmt als Arbeitshypothese an, daß im feldfreien Fall der Effekt derselbe sei, wie wenn ein parallel zur Schwingungsrichtung des einfallenden Lichts orientiertes Magnetfeld anwesend wäre. Begründet wird diese Annahme so: Bei einem einfachen Oszillator hat ein Magnetfeld, das parallel zu dessen Schwingungsrichtung liegt, keinen Einfluß auf die Schwingungen, man kann also sich immer ein solches Feld hinzudenken.

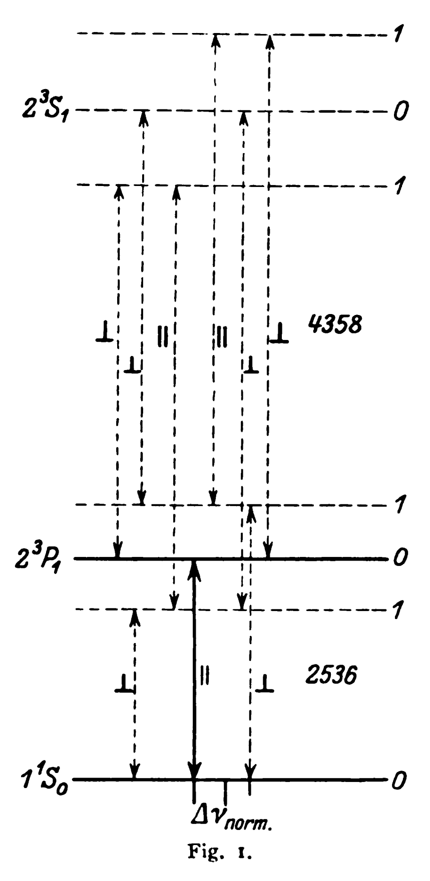


Fig. 1.

Dieses Verhalten wird nun auf kompliziertere Zeemaneffekte übertragen, womit die oben umschriebene Arbeitshypothese herauskommt. Darnach ist es sehr wahrscheinlich, daß auch ohne Feld derselbe Effekt auftritt, wie oben im Fall eines Magnetfelds erörtert wurde. Der Versuch ist technisch nicht leicht auszuführen und wurde daher zunächst noch nicht in Angriff genommen.

Setzt man nun aber als durch die Woodschen Versuche erwiesen voraus, daß die Polarisation usw. im Resonanzlicht auch beim feldfreien Fall „so ist, als wenn eine Orientierung stattfände", so ist es auch denkbar, daß das relative Intensitätsverhältnis von Linien, die durch den Grundzustand miteinander zusammenhängen, z. B. der beiden Komponenten des Alkalidubletts, vom Polarisationszustand des anregenden Lichts abhängt, so wie es wahrscheinlich bei der relativen Intensität der Hg-Linien 2536 und 4358 der Fall ist[1]). Das Intensitätsverhältnis solcher Linien ist bisher nur unter Bedingungen untersucht worden, bei denen auch von polarisiertem Resonanzleuchten wegen der großen Störungen durch Zusammenstöße nichts zu bemerken gewesen wäre. Die Aussicht, im Fall des Alkalidubletts bei Reduktion aller störenden Einflüsse ein vom Polarisationszustand des anregenden Lichts abhängiges Intensitätsverhältnis zu finden, wurde bei Beginn der Versuche noch durch die Überlegung verstärkt, daß der einen Komponente eine Änderung der inneren Quantenzahl j, der andern keine Änderung zukommt, so daß nach der Erhaltung des Impulsmoments, für das ja die innere Quantenzahl ein Maß sein soll, der Elementarprozeß bei der ersten (der kurzwelligen) Komponente in der Emission oder Absorption von zirkularem, bei der zweiten von linear polarisiertem Licht besteht. Die kürzlich veröffentlichten Versuche von A. Ellett[2]) lassen allerdings zweifeln, ob die Deutung von j im Einklang mit der Erfahrung steht oder die Erhaltung des Impulsmoments für die Lichtemission gültig ist. (Bei diesen Versuchen hatten Elektronen, welche Quecksilberdampf zur Emission von λ 2536 anregen sollten, eine einheitliche Richtung parallel Z und eben die kritische Geschwindigkeit. Das Impulsmoment eines Elektrons in bezug auf den Kern eines getroffenen Quecksilberatoms, das bei der Anregung des Atoms an dieses übertragen wird, fiel also in die XY-Ebene. Die Emission von 2536 ist, da sich hier j um 1 ändert, im Elementarprozeß zirkular, und zwar fallen die Richtungen, iu denen rein zirkulares Licht gesehen wird, nach dem Erhaltungssatz ebenfalls in die XY-Ebene. Durch Mittelung über alle Richtungen in dieser Ebene bleibt dann bei Beobachtung parallel X eine Polarisation parallel Z von $33^1/_3$ Proz. bestehen. Der Versuch ergab indes denselben Polarisationsgrad in der dazu senkrechten Richtung.)

II. Experimentelle Untersuchung der Rubidiumabsorptionslinien in polarisiertem Licht.

1. Versuchsanordnung.

a) Das Rubidiumrohr. Da der Alkalidampf bei möglichst niedriger Temperatur untersucht

1) G. Joos, Physik. Zeitschr. **25**, 130, 298, 1924; W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **31**, 617, 1925; L. Nordheim, Zeitschr. f. Phys. **33**, 729, 1925 (bes. S. 738).

1) Die Heisenbergsche Annahme führt allerdings zu keiner Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der beiden Linien, solange man die Gleichheit der Gesamtintensität der π- und σ-Komponenten als sicher betrachtet.

2) A. Ellett, Phys. Rev. **27**, 31, 1926.

werden sollte, schien Cäsium, das bei gleicher Temperatur von allen Alkalien den größten Dampfdruck besitzt, am besten geeignet. Leider liegt aber hier das erste Glied der Hauptserie (8943,6/8521,2 Å.) im Ultrarot und Vorversuche zeigten, daß sehr lange Expositionszeiten nötig waren, um diese Linien zu photographieren. Eine Intensitätsmessung der feinen Linien mittels eines Linearbolometers hätte einen komplizierten Aufbau erfordert; deshalb wurde mit dem nächsten Alkalimetall, Rubidium, gearbeitet. Die entsprechenden Linien (7947,6/7800,2 Å.) liegen zwar auch hier in einem photographisch ungünstigen Gebiet, können aber mit Dicyanin-Badeplatten noch bei mäßigen Expositionszeiten erhalten werden. Das Rubidiummetall wurde nach der eleganten Methode von Mc Lennan[1]) im hohen Vakuum aus *RbCl* und metallischem Kalzium hergestellt.

Das Rohr, in dem der *Rb*-Dampf untersucht wurde, bestand aus gewöhnlichem Glas; es war 76 cm lang, 3,5 cm weit und trug an den Enden sorgsam ausgeblasene, dünnwandige Kalotten, die den Strahlengang kaum merklich verzerrten. An einem seitlichen Ansatz waren zwei Gefäße mit gut vorbehandelter Kokosnußkohle angebracht sowie ein kurzes, weites Geißlerrohr zur Prüfung des Vakuums. Das Rohr wurde vier Tage lang mit einer Stufenstrahlpumpe[2]) entluftet und dabei die Kohlegefäße dauernd auf 350° erhitzt, hierauf füllten wir 2 ccm Rubidium ein[3]) und verteilten es durch Destillation auf große Teile der Wandung. Als das Vakuum beim Abschalten der Pumpe nicht mehr nachließ (keine Entladung durch das Teströhrchen), wurde das Rohr mit den beiden Kohlegefäßen abgeschmolzen; einige Wochen später, als bei Gelegenheit der Vorversuche das äußere Kohlegefäß 10 Tage lang mit flüssiger Luft gekühlt war und die freigewordenen Gasreste aufgenommen hatte, wurde dieses von dem Rohr getrennt. Die Hauptversuche fanden erst nach $1^1/_2$ Jahren statt: In dieser Zeit hatte sich das Vakuum zwar verschlechtert, durch Kühlung des zweiten Kohlegefäßes erhielt man aber immerhin noch Röntgenvakuum.

b) Kompensationsspule und Ofen. Die Richtung des magnetischen Meridians im Versuchszimmer wurde durch mehrtägige Beobachtungen mit einem kleinen magnetischen Theodoliten festgelegt (auf dem Fußboden markiert), dann in der Mitte des Raumes auf einer Steinplatte *P* (Fig. 2) der Inklinationswinkel mit dem Erdinduktor bestimmt. Die Spule für die Erdfeldkompensation bestand aus einem mit Kupferdraht bewickelten 79 cm langen Papperohr von 17 cm Durchmesser (s. Fig. 1). An den Enden lagen die Windungen enger als in der Mitte. Die Feldmessung geschah in üblicher Weise mit einer an ein ballistisches Galvanometer geschalteten Kippspule. Bei einer gewissen Stromstärke (158,25 Milliamp.) war auf 75 cm Länge das Erdfeld auf 1 Proz. (entsprechend 1,8 Galvanometer-Skalenteile, bzw. 0,005 Gauß) Maximalfehler kompensiert.

Die Heizung geschah mit warmem Wasser: Ein zylindrisches Blechgefäß, das in die Spule hineinpaßte, trug axial ein Rohr für das *Rb*-Gefäß. Der Zwischenraum war mit Wasser gefüllt, das von einer Schleuderpumpe *S* durch

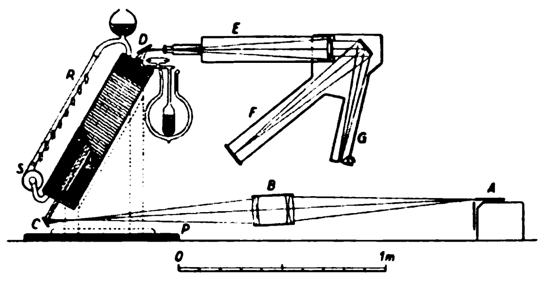


Fig. 2.

ein seitliches Rohr *R* getrieben und dort durch Gasflammen erwärmt wurde. Die Pumpe war eisenfrei, der Antriebsmotor stand 1,3 m entfernt und störte die Feldkompensation nicht. Die Temperatur wurde durch zwei Thermoelemente gemessen (Kupfer—Konstantan, zweite Lötstelle in Eis; Galvanometerskala in Celsiusgrade geteilt). Um einen Beschlag der Rohrenden durch sublimiertes *Rb* zu verhindern, wurden diese durch zwei kleine, mit bifilar verdrilltem feinen Konstantandraht bewickelte Öfchen (von denen das untere in der Fig. 2 eingezeichnet ist) 10—20° über die Temperatur der Umgebung erwärmt. Da die Öfchen nur 50 Milliamp. benötigten, konnte ihr Feld vernachlässigt werden.

c) Optik. Das kontinuierliche Licht lieferte eine mit 10 Amp. betriebene Weulelampe *A*, die, 2,0 m entfernt, die Kompensation des Erdfeldes nicht mehr beeinflußte. Das Licht fiel durch das Petzvalobjektiv *B* auf den vorne versilberten Hohlspiegel *C*, passierte das *Rb*-Rohr als nahe paralleles Bündel und wurde mittels einer sphärisch-zylindrischen Linse und eines Planspiegels *D* auf den Spalt des Kollimators *E* konzentriert. Vor dem Eintritt des Lichtes in

1) J. C. Mc Lennan u. D. S. Ainslie, Proc. Roy. Soc. London 103, 304, 1923.

2) Die hierzu benutzte Kapselpumpe verdanken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die Quarz-Quecksilberpumpe der Helmholtzgesellschaft.

3) Die Technik ist im Wienschen Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 1, S. 344 beschrieben.

das Rb-Rohr konnte ein Nicol und eine $\lambda/4$-Quarzplatte in den Strahlengang eingeschaltet werden.

Auch das Auflösungsvermögen eines großen Spektrographen mit 3 Flintglasprismen war (bei 7900 Å.-E.) nicht groß genug, um eine einigermaßen zuverlässige Intensitätsmessung der roten Rb-Absorptionslinien zu ermöglichen, die unter unseren Bedingungen eine Dopplerbreite von nur 0,01 Å.-E. besitzen. Wir verwandten daher ein Konkavgitter von Rowland (56×22 mm geteilte Fläche, 14438 Furchen pro Zoll, in der 1. Ordnung Auflösungsvermögen $\lambda/d\lambda = 28000$). Das Gitter wurde mit Kollimator, also im parallelen Strahlengang benutzt, erstens weil eine stigmatische Abbildung des Spaltes für die — allerdings später als überflüssig erkannten — Intensitätsmarken nötig war, zweitens wegen der großen, besonders von Burns[1]) hervorgehobenen Steigerung der Lichtstärke gerade im nahen Ultrarot. Die Dispersion betrug so 18 Å.-E./mm. Der aus Holz und Pappe improvisierte Aufbau ist in der Fig. 2 um 90^0 um die Kollimatorachse gedreht gezeichnet. Die Gitterfläche stand exakt senkrecht zur Achse der Kamera F. Der Ansatz G diente dazu, die Intensität des „Spektrums nullter Ordnung" durch Vergleich mit dem Licht eines Glühlämpchens während der Exposition zu kontrollieren. Da alle Gitter diffuses Licht reflektieren, und da im vorliegenden Fall alles Streulicht photographisch ganz bedeutend wirksamer war als das zu untersuchende, wurde ein Rotfilter zwischen B und C eingeschaltet. Wir verdanken der Freundlichkeit von Herrn K. Will (Lichtfilterfabrik München) eine Anzahl vorzüglicher Filter, von denen das benutzte z. B. das Licht der roten Lithiumlinie (6707 Å.-E.) vollkommen absorbierte, während es die Rb-Linien fast ungeschwächt durchließ. Für die Aufnahmen dienten Extrarapidplatten von Westendorp & Wehner, die in einem Bad von (30 ccm Wasser + 3 ccm Ammoniak) + (30 ccm Alkohol + 3 ccm 0,5 prom. alkoholische Lösung von Dicyanin A) sensibilisiert wurden[2]). Aus diesem Bad kamen die Platten in ein zweites von 90 Proz. Alkohol, das den lichtabsorbierenden Farbstoff aus der Gelatine, nicht aber aus den Bromsilberkörnern entfernte. Dadurch wurde die Expositionszeit auf $^1/_3$ verringert. Sie betrug bei der meist benutzten Spaltweite von 0,04 mm und mit eingeschaltetem Nicol ungefähr 30 Min. Es zeigte sich, daß die feinen Absorptionslinien auf den Photogrammen durch das an der Rückseite der Platte reflektierte Licht unter Umständen bis zum Verschwinden überstrahlt wurden. Diese Störung ließ sich dadurch beheben, daß man ein mit schwarz gefärbter Glyzerin-Gelatinemasse überzogenes Kartonblatt mit der Glasseite in optischen Kontakt brachte.

Im Laufe der Zeit wurden vier verschiedene Lieferungen von Bogenlampenkohlen (von Zeiß-Jena) benutzt. Jede Lieferung wurde auf Rb, d. h. auf Vorhandensein der Rb-Absorptionslinien im Lichtbogen geprüft. Während bei allen Kohlen die analogen Natrium- und Kaliumlinien mit großer Intensität erschienen (und zwar vor dem positiven Krater in Absorption), fehlten glücklicherweise die Rb-Linien vollständig.

Den Gang einer Versuchsreihe zu beschreiben, dürfte überflüssig sein. Die Apparatur arbeitete störungsfrei, die Temperatur ließ sich unschwer mehrere Stunden lang auf $0,2^0$ konstant halten.

2. Ergebnisse.

Es sei zuerst eine etwas überraschende Beobachtung besprochen, obwohl sie mit dem untersuchten Problem direkt nichts zu tun hat: Die Rb-Linien traten auf, wenn das Licht das Rb-Rohr passierte, auch wenn dieses gar nicht erwärmt war. Wie einige besondere Versuche zeigten, waren die Linien bei einer Temperatur des Rb-Dampfes von

$1,6^0$ nicht vorhanden,
10^0 „ „
$17,8^0$ deutlich zu erkennen.

Letztere Temperatur entspricht einem Rb-Dampfdruck von $7 \cdot 10^{-8}$ mm Hg. Die bei diesem Druck theoretisch zu erwartende Absorption läßt sich folgendermaßen berechnen: Nach den Ergebnissen von Füchtbauer, Ladenburg u. a. ist die Stärke der Absorption eine solche, als trüge jedes Atom (größenordnungsmäßig) einen klassischen Oszillator, der auf das erste Glied der Hauptserie abgestimmt ist. Die Zahl der Atome im Kubikzentimeter bei 18^0 und $7 \cdot 10^{-8}$ mm beträgt

$$N = 23,3 \cdot 10^8.$$

Nach der klassischen Theorie besteht zwischen N und dem Integral der Absorptionskurve die Beziehung[1])

$$N = \frac{4\nu m}{e^2} \int_0^\infty (n\varkappa)\, d\nu$$

$(n\varkappa)$ bedeutet dabei den Absorptionskoeffizienten, der durch die Beziehung

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi (n\varkappa) x}{\lambda}}$$

definiert ist (λ = Wellenlänge, x = Schichtdicke).

1) K. Burns, Journ. Opt. Soc. Amer. 7, 419, 1923.
2) Genaue Vorschrift vgl. Wiensches Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 1, S. 437.

1) Vgl. Ch. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. 71, 204, 1923.

Definiert man den Absorptionskoeffizienten wie gewöhnlich durch $I = I_0 e^{-kx}$, so ist

$$\varkappa = \frac{4\pi(n\varkappa)}{\lambda}.$$

Für $\lambda = 7850$ ergibt sich $\int (n\varkappa)\, d\nu = 385$, also für die langwellige Komponente 128, für die kurzwellige 256.

Als Maß für die Stärke der Absorption können wir mit guter Annäherung das Produkt aus Maximalwert h und Halbwertbreite b annehmen. b wird die aus dem Dopplereffekt folgende Breite nicht wesentlich übertreffen, und diese berechnet sich zu 0,010 Å. Es wird also $(n\varkappa)_{max} = 2{,}5 \cdot 10^{-9}$ (für die langwellige Komponente) und daraus

$$k_{max} = 3{,}95 \cdot 10^{-2}.$$

Im Maximum der Absorption ist also die bei 100 cm Schichtdicke durchgelassene Intensität der Linie gegeben durch

$$I = I_0 e^{-3{,}95} = 0{,}018\, I_0.$$

Bei unendlich großer Reinheit des Spektrums müßte also auch bei diesem geringen Dampfdruck das Licht in der Mitte der Linie noch bis auf etwa 2 Proz. absorbiert werden. Da jedoch allein schon unser Spalt durch seine halbe Breite von 14 μ, die einem Wellenlängenbereich von 0,262 Å.-E, entsprach, eine erhebliche Verflachung der Absorptionslinie bewirkte, ist der Intensitätsunterschied zwischen dem absorbierten und dem durchgelassenen Licht bedeutend kleiner, nämlich, wie die Rechnung ergibt, nur etwas über 3 Proz.

Die unter den oben gemachten Annahmen berechnete *Rb*-Menge, welche durch das Auftreten der Absorptionslinien eben noch sicher nachgewiesen werden kann, ergibt sich bei einem Rohrquerschnitt von 1 cm^2 [1]) zu

$$3{,}18 \cdot 10^{-8} \text{ Milligramm!}$$

Die Aufnahmen der Absorption von Licht von verschiedenem Polarisationszustand wurden von Herrn cand. phys. Schachtschabel, dem wir bestens danken, in Jena mit einem registrierenden Mikrophotometer ausgewertet, das die Linienbreite (mechanisch) auf das Zehnfache vergrößerte.

Nach den oben angeführten Überlegungen über die wahre und die abgebildete Linienbreite ist es völlig klar, daß die Photometrierung bei weitem nicht die wahre Intensitätsverteilungskurve ergeben kann. Wir verwendeten deshalb auch hier als Maß für die Intensität der Linie das Produkt Halbwertsbreite b/Maximalabsorption h. Streng genommen müßten h und b im Intensitäts- und nicht im Schwärzungsmaßstab angegeben werden. Da es uns aber nur darauf ankam, festzustellen, ob unter verschiedener Beschaffenheit des anregenden Lichts eine relative Intensitätsänderung eintritt, genügte für den Vergleich zweier Aufnahmen die Angabe dieser Größen im Maßstab der Photometerausschläge. Diese Vereinfachung ist um so eher gestattet, als die Schwärzung des kontinuierlichen Grundes auf den beiden zu vergleichenden Aufnahmen so gleich als möglich gehalten wurde, und der Teil der Plattencharakteristik benutzt werden konnte, auf welchem die Schwärzung dem Logarithmus der auffallenden Intensität nahe proportional ist, deshalb (infolge der Konstruktion des Jenaer Photometers) die Ausschläge in weitem Bereich proportional der auffallenden Intensität sind.

Die erste Versuchsreihe wurde bei einer Dampftemperatur von 38° ausgeführt. Die Linien erwiesen sich aber bei dieser Temperatur als zu schwach für die photometrische Messung — besonders wegen der körnigen Struktur der Dicyanin-Ammoniakplatten. Auch eine zweite Reihe bei 65° (Dampfdruck: $1 \cdot 10^{-5}$ mm) ergab noch keine befriedigende Genauigkeit, wenn diese Versuche auch erkennen ließen, daß jedenfalls die Intensitätsunterschiede bei zirkular- und linearpolarisiertem Licht nicht sehr groß sein konnten. Die Versuche, deren Ergebnisse im folgenden diskutiert werden, fanden bei einer Dampftemperatur von 95°, entsprechend einem Dampfdruck von $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg* statt. 8 Aufnahmen (auf Platte 30, 31 und 32) beziehen sich auf den Vergleich von zirkular- und linearpolarisiertem Licht. Die gemessenen Werte der Produkte $h \cdot b$ sind in der folgenden Tabelle (in willkürlichem Maß) eingetragen.

Bei der Betrachtung der Tabelle fällt zunächst auf, daß sich das Intensitätsverhältnis $\frac{7800}{7948}$ nicht, wie man erwarten könnte, zu 2,0, sondern (im Mittel) zu 1,27 ergibt. Der dem Alkalidublett in Emission zukommende Wert 2 gilt aber bei Absorption nur für den Absorptionskoeffizienten, also für die auf unendlich dünne Schicht bezogene Schwächung der Intensität; und auch für diese sind erst dann richtige Werte zu erwarten, wenn das Integral der Absorptionskurve ausgemessen werden kann, d. h. wenn die Linie aufgelöst ist. Wie oben gezeigt, ist dies hier keineswegs der Fall. Wenn nun unsere Aufnahmen auch nicht das Intensitätsverhältnis exakt zu messen gestatten, so reichen sie doch aus, um eine größere Ände-

1) Das benutzte Rohr war zwar beträchtlich weiter; es würde aber keine Schwierigkeiten bereiten, mit engeren Rohren zu arbeiten.

Platte	zirkular			linear			zirkular / linear
	$\lambda = 7948$	7800	$\frac{7800}{7948}$	$\lambda = 7948$	7800	$\frac{7800}{7948}$	
30	a) 44,5	60	1 35	b) 47	66	1,40	0,97
31	a) 51 c) 55	63,5 71	1,25 1,29	b) 52	64	1,23	1,03
32	b) 50	56 5	1,13	a) 60 c) 71,5	72 5 53	1,21 1,35	0,88

rung desselben erkennen zu lassen. Als wesentliches Resultat entnehmen wir aus der Tabelle, daß das Verhältnis V

$$\left(\frac{\text{kurzwell. Komp.}}{\text{langwell. Komp.}}\right)_{\text{zirk.}} : \left(\frac{\text{kurzwell. Komp.}}{\text{langwell. Komp.}}\right)_{\text{lin.}} = 0,96$$

(Mittelwert), d. h. nahe $= 1$ ist.

Ferner wurde die Absorption von linear polarisiertem und von gewöhnlichem Licht verglichen. Die beiden Platten, die technisch nicht so gut gelungen waren wie die ersten, ergaben die Verhältnisse $V = 0{,}81$ und $V = 0{,}85$. Die Abweichungen von 19 und 15 Proz. von dem Wert 1 sind wohl sicher nicht reell, da bei derart schmalen Linien das Plattenkorn solche Schwankungen verursacht.

Endlich wurde untersucht, ob sich in einem Magnetfeld von 9 Gauß ein Unterschied in der Absorption von rechts- und von linkszirkular polarisiertem Licht nachweisen läßt. Die Aufnahmen ergaben für das Verhältnis V den Wert 1,04, es wurde also kein merklicher Unterschied gefunden.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Bedingungen erörtert, unter denen die Möglichkeit besteht, daß die Absorption eines Gases vom Polarisationszustand des anregenden Lichts abhängt.

2. Es wurde experimentell untersucht, ob bei Ausschaltung bzw. Reduktion aller Störungen (Erdfeld, gaskinetische Zusammenstöße) das Intensitätsverhältnis des Rubidiumdubletts in der Absorption vom Polarisationszustand des anregenden Lichts abhängt. Innerhalb der durch das Plattenkorn bewirkten Fehlergrenzen, welche im Einzelfall etwa 15 Proz. betrugen, war das Intensitätsverhältnis vom Polarisationszustand unabhängig.

3. Es wurde festgestellt, daß bei einer Temperatur von 18° C die *Rb*-Linien bereits erkennbar waren. Da der Dampfdruck bei dieser Temperatur nur $7 \cdot 10^{-8}$ mm beträgt, während die durchstrahlte Schicht 1 m lang war, ergibt sich, daß selbst bei Anwendung eines mäßig auflösenden Spektralapparats noch $3 \cdot 10^{-11}$ g *Rb*-Dampf nachweisbar sind. Die Empfindlichkeit der Absorptionsspektroskopie kommt also für einatomige Dämpfe an diejenige der radioaktiven Untersuchungen oder des Geruchsinns heran.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule und Jena, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1926.

(Eingegangen 2. August 1926.)

Die Anregungspotentiale des Quecksilberatoms.

Von Ramón G. Loyarte.

Die Bestimmung der Anregungspotentiale und Ionisationspotentiale des Quecksilberatoms nach der Methode des Elektronenstoßes ist seit den Arbeiten von Franck und Hertz[1]) im Jahre 1914 Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Unter diesen zeichnet sich besonders die von Franck und Einsporn[2]) aus, die ausgeführt wurde in der Absicht mittels der elektrischen Methode zu beweisen, daß, was gültig ist für das erste und letzte Glied einer Serie, auch für die übrigen gilt, wie Bohrs Theorie es fordert. Die von Franck und Einsporn erhaltenen Resultate bestätigen diese Idee. Ihre Messungen, deren Genauigkeit sehr groß ist, wurden ausgeführt nach einer photoelektrischen Methode, in einer Anordnung bestehend aus einem Glühdraht, zwei Netzen und einer Platte.

In dem Folgenden geben wir, weil es für das Verständnis notwendig sein wird, eine Tabelle wieder, in der Franck und Einsporn die Resultate ihrer Beobachtungen zusammengestellt haben.

(Die Verfasser haben bei Drucken zwischen 0,01 und 6 mm beobachtet):

1) Franck u. Hertz, Ionisierungsspannung des *Hg*-Dampfes. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 457, 1914; Erregung der Resonanzlinie durch Elektronenstöße. Ib. 512.

2) J. Franck u. E. Einsporn, Über die Anregungspotentiale des Quecksilberdampfes. Zeitschr. für Phys. **2**, 18, 1920. — E. Einsporn, Über die Anregungs- und Ionisierungsspannungen des Quecksilbers. Zeitschr. f. Phys. **5**, 208, 1921.



1 Nummer der Linie	2 Beobachtete Voltzahl	3 Stärke der Knicke	4 Wellenlänge	5 Wellenzahlen	6 Bezeichnung	7 Voltzahl berechnet aus der Wellenlänge
1	4,68	Stark bei allen Drucken	2656,5	37643,25	$1S-2p_3$	4,66
2	4,9	Sehr stark, besonders bei hohen Drucken	2537	39410,4	$1S-2p_2$	4,86
3	5,32	Schwach bei allen Drucken	2338	—	—	—
		"	2313	—	—	5,3
4	5,47	Nur stark bei mittleren Drucken	2271	44041	$1S-2p_1$	5,43
5	5,76	Stark bei allen Drucken	2510	46534	$2p_3$	5,73
6	6,04	Schwach bei allen Drucken	?	?	?	?
7	6,30	"	?	?	?	?
8	6,73	Mittelstark bei allen Drucken	1849,6	54064	$1S-2p$	6,67
9	7,12	Stark bei hohen, schwach bei niedrigen Drucken	?	?	?	?
10	7,46	Mittelstark bei allen Drucken	?	?	?	?
11	7,73	Mittelstark bei allen Drucken	1604	62347	$1S-1s$	7,69
12	8,35	Schwach bei allen Drucken	?	?	?	?
13	8,64	Schwach bei allen Drucken	1436	69658	$1S-3p_2$	8,58
14	8,86	Mittelstark bei allen Drucken	. 1403	71295	$1S-3p$	8,79
			1400	71393	$1S-3d$	8,81
15	9,37	Schwach bei allen Drucken	2656; 2656	37643	$1S-2p_3$	4,66 + 4,66 + 9.32
16	9,60	Schwach bei allen Drucken	1303	76463	$1S-4p_2$	9,44
			2556	37643	$1S-2p_3$	4,66 + 4 86 = 9,52
			2537	39413	$1S-2p_2$	4,86 + 4,86 = 9,72
17	9,79	Mittelstark bei allen Drucken	2537; 2537	39413	$1S-2p_2$	
			1269	78810	$1S-4p$	9,73
18	10,38	Stark bei niedrigen Drucken; Schwach bei hohen Drucken	1188	84177	$1S$	10,39

Die vierte und fünfte Reihe enthalten beziehungsweise die Wellenlängen und die Wellenzahlen der optischen Linien, die ihnen entsprechen müssen, und die beinahe alle spektroskopisch bekannt sind, oder deren Übereinstimmung gefunden worden ist mit Hilfe der Theorie der Serien.

Für fünf Potentiale finden sich Fragezeichen an diesen Stellen, weil weder die Linien optisch bekannt, noch Glieder der Serien, die ihnen entsprechen könnten, gefunden sind.

Das erste wundert uns nicht — obwohl es Zweifel erweckt wegen der Nummer der Linien —, weil die ultravioletten Linien $1\ S-mp_1$ ($\lambda = 2656$ Å.-E) und $1\ S-mp_2$ ($\lambda = 2270$ Å.-E) nicht spektroskopisch beobachtet worden sind, weder in Emission noch in Absorption; doch ist die zweite von ihnen nach Bloch[1]) 1923 in der kondensierten Entladung beobachtet worden. Wir glauben, daß die Erklärung hierfür gegeben werden könnte sowohl durch das Auswahlprinzip wie durch die Tatsache, daß die in einem angeregten Atome aufgesammelte Energie durch Zusammenstoß[2]) an ein anderes Atom entweder auch in Form von Anregungsenergie abgegeben werden, oder zwischen den zusammentreffenden Atomen in Form von kinetischer Energie verteilt werden kann, wie wir in diesem Falle annehmen müssen; aber besonders fiel uns auf, daß man die Glieder der Serien, welchen sie entsprechen müßten, nicht auffand.

Wir fragten uns deshalb: Sollten diese Potentiale nicht einfach vorgetäuscht sein durch ein anderes kleineres, das entweder dem Quecksilber selbst eigentümlich ist oder einer anderen Substanz, die aus irgendeinem unvorhergesehenen Grunde sich in der Röhre befindet?

Mit diesen und anderen Gedanken fingen wir die vorliegende Untersuchung an.

Die Röhre, die wir gebrauchten, hat nur ein Netz; es besteht aus einer Platte von Nickel mit feinen Durchbohrungen von 0,5 mm Durchmesser in dem zentralen Teile und sonst von 1 mm; diese Siebplatte wurde in Form eines Prismas von viereckigem Querschnitt und mit Seitenlänge von 3 cm gebogen. In 2 mm Abstand davor befand sich die Platte aus demselben Metall. Die Länge der beiden Stücke betrug 9 cm.

Der Glühdraht war ein kleines Stückchen von dem Metallfaden einer Radiotelephonlampe der Western Compagnie. Dieser Metallfaden besteht aus einem feinen mit Barium- und Strontium-Oxyd überzogenen Platinstreifen; der Draht bildete mit seinen Zuleitungen die Figuren-

1) Leon Bloch, Ionisation et Resonance des Gaz et des Vapeurs (Recueil de Conferences-Rapports), Ausgabe von 1925, S. 76.

2) Klein u. Rosseland, Über Zusammenstöße zwischen Atomen und freien Elektronen. Zeitschr. f. Phys. 4, 89, 1924 und G. Cario und J. Franck, Über sensibilierte Fluoreszenz von Gasen. Zeitschr. f. Phys. 17, 202, 1923.

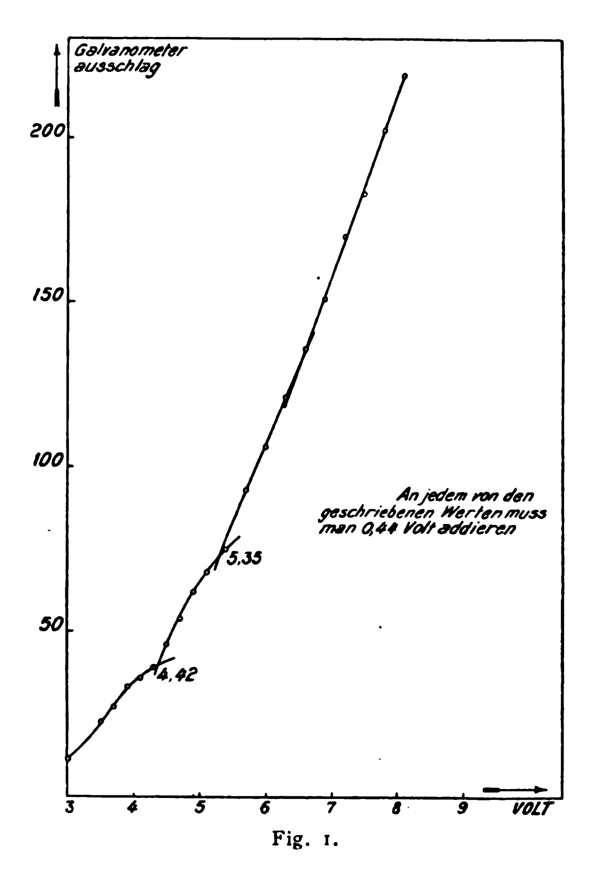


Fig. 1.

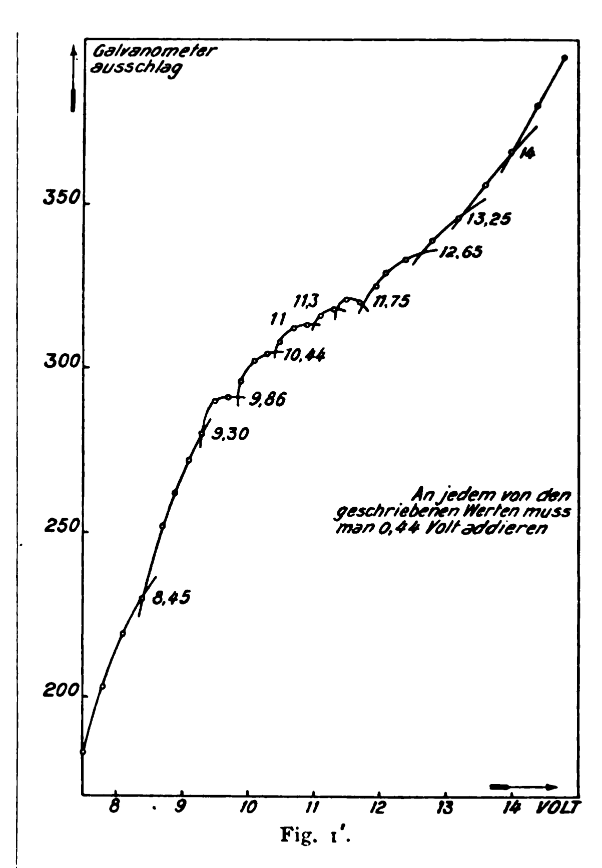


Fig. 1'.

achse der Platte und des Netzes. Die 0,5 mm-Öffnungen des letzteren standen dem Glühdraht gegenüber.

Wenn das Netz aus einer Platte mit sehr feinen Öffnungen besteht, erreicht man, daß die Linien, die zwischen Netz und Glühdraht angeregt werden, nur sehr wenig Licht nach der Platte senden. In diesem Falle würde die photoelektrische Wirkung erst dann deutlich auftreten, wenn die Elektronen die Atome zwischen Netz und Platte anregten. Wenn die bremsende Potentialdifferenz zwischen Platte und Netz kleiner ist als das Potential, das man nachweisen will, entstehen die Knicke in der Kurve, die den Strom als Funktion der Potentialdifferenz zwischen Netz und Glühdraht darstellt, aus zwei Ursachen: Erstens weil die Elektronen, die die Atome anregen, ihre kinetische Energie verlieren, so daß sie das Gegenfeld nicht überwinden können; zweitens aber werden sie auch hervorgerufen von den an der Platte durch die Strahlung der angeregten Atome ausgelösten Photoelektronen.

Im Falle, daß diese Emission bedeutend genug ist, werden die Scheitelpunkte der Knicke erscheinen, wenn die Linie eben unter dem Netze angeregt wird, weil der photoelektrische Effekt, d. h. der Verlust der Platte von negativer Elektrizität, in diesem Augenblicke bedeutend herabgesetzt wird.

Es wäre dann möglich, außerhalb des Ionisationspotentials zu beobachten, was von besonderem Interesse sein würde, weil man feststellen könnte, ob vielleicht Potentiale erscheinen, die gewisse von uns in den Messungen von Franck und Einsporn bemerkte Tatsachen bestätigen würden.

Ist das elektrische Feld zwischen Netz und Platte genügend klein, dann werden die Wirkungen der Ionisation, wenn das entsprechende Potential erreicht wird, sich nicht weiter bemerkbar machen, und auf der anderen Seite von diesem Punkte können Potentiale sichtbar werden, die der Summe anderer kritischer Potentiale entsprechen.

Die Kurven Fig. 1 u. 1' geben in graphischer Darstellung unsere Resultate[1]). Alle Potentiale

1) Es wird vielleicht überraschen, daß es mit einem Netz möglich gewesen ist diese Kurve zu beobachten. Die Erklärung liegt darin, daß der photoelektrische Effekt an der frischen Nickelplatte sehr groß ist. Nach mehreren Beobachtungsreihen ist der Effekt bedeutend herabgesetzt und die Kurve, die beobachtet wird bei einer Temperatur von 30 C, läßt kaum kleine Knicke, den Potentialen von intensiven Linien entsprechend, erkennen. Wie bekannt, ist die Intensität der Knickpunkte abhängig von gewissen Relationen zwischen der mittleren Weglänge zweier Zusammenstöße und dem Abstande der Platte von dem Netze.



sind zu korrigieren durch Addition von 0,44 Volt; um diesen Betrag mußten die 4,42 Volt (siehe Fig. 1 u. 1') erhöht werden, um, wie üblich, das Anregungspotential der Linie 2537 Å.-E zu erhalten. Man schaltet damit die Fehler aus, die von der Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen und anderen bekannten Ursachen herrühren. Man kommt in dieser Weise zu folgenden Potentialen:

1.	4,86	7.	11,44
2.	5,79	8.	11,74
3.	8,89	9.	12,19
4.	9,74	10.	13,09
5.	10,30	11.	13,69
6.	10,88	12.	14,44

Auch andere Knicke können in dem ersten Teil der Kurve (Fig. 1) bemerkt werden, z. B. an den Stellen in der Nähe der Potentiale 6,67 und 7,73. Da aber nur wenige Beobachtungen in dieser Gegend vorliegen, weil, wie wir schon bemerkten, unsere Aufmerksamkeit auf den weiteren Verlauf der Kurve gerichtet war, kann sie hier nicht alle Einzelheiten wiedergeben. Trotzdem ist die Tatsache auffallend, daß nicht an verschiedenen Stellen zwischen den Potentialwerten 5,70 und 8,86, deutliche Knicke auftreten und daß die Knicke so ausgeprägt sind oberhalb des Potentials 9,73. Wir glauben, daß diese Tatsache, die so geringfügig erscheint, von Wichtigkeit ist.

Wir werden jetzt zeigen, daß sowohl die fünf Potentiale mit Fragezeichen aus Franck und Einsporns Tabelle, für welche keine entsprechenden optischen Linien bekannt sind, und welchen man ebensowenig Glieder der Serien zuordnen konnte, als auch andere Punkte, die von den erwähnten Beobachtern scheinbar verworfen worden sind[1], (einige von ihnen erscheinen in den Beobachtungen bei 50° C, und alle in denen bei 158° C), und außerdem einige von den von uns beobachteten Punkten erhalten werden, wenn man zu den Potentialen, für welche entsprechende optische Linien oder Glieder einer Serie bekannt sind, den Wert 1,4 oder das Doppelte oder Dreifache davon addiert. Daraus folgt, daß entweder das Quecksilber ein Potentialwert von diesem Betrage besitzt oder, was wahrscheinlicher ist, daß in der Röhre eine andere Substanz zugegen war, deren Ursprung wohl in dem oder den Oxyden, mit welchen der Glühdraht überzogen ist, zu suchen wäre.

Fangen wir mit den fünf erwähnten Potentialen an. In nachfolgender Zusammenstellung sind sie in der ersten Reihe aufgeführt, in der zweiten finden sich die Werte, die man erhält, wenn man zu einwandfrei nachgewiesenen Potentialen 1,4 Volt oder ein Vielfaches davon addiert.

1	2
Potentiale aus den Beobachtungen von Franck u. Einsporn	berechnet als 1,4
6,04	4,66 + 1,4 = 6,06
6,30	4,9 + 1,4 = 6,30
7,12	5,73 + 1,4 = 7,13
7,46	4,66 + 2 · 1,4 = 7,46
8,35	5,47 + 2 · 1,4 = 8,27

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die numerische Übereinstimmung vollkommen; die Abweichungen sind im allgemeinen bedeutend kleiner als 1 Proz. Die Summationspotentiale müssen wenigstens in allen Fällen erscheinen, wo die Addition des Potentials 1,4 die Potentiale kräftigt, die starken Linien entsprechen. Wenn die Summe mit einem anderen Potentiale koinzidiert oder in seine unmittelbare Nähe fällt, bleibt es natürlich unbestimmt, ob der Knick dem letzteren zuzuschreiben ist. Die folgende Zusammenstellung wird die Sache beleuchten.

In der ersten Reihe finden sich alle die Potentiale, die in den Beobachtungen von Franck und Einsporn bei 6 mm Druck aufgeführt sind; in der zweiten die Werte der definitiven Tabelle, die sie geben, und in der dritten, was wir als Ursprung der Potentiale angeben können.

1	2	3
4,68	4,68	Serienglied (die Linie ist nicht beobachtet worden)
4,9	4,9	Linie
5,3	5,32	Linie
5,47	5,47	Linie (optisch beobachtet erst 1923)
5,70	5,76	Linie
? 6,06	? 6,04	4,66 + 1,4 = 6,06
? 6,32	? 6,30	4,9 + 1,4 = 6,30
6,7	6,73	Linie und 5,3 + 1,4 = 6,7
? 6,86	—	5,47 + 1,4 = 6,87
? 7,06	? 7,12	5,73 + 1,4 = 7,13
? 7,43	? 7,46	4,66 + 2 · 1,4 = 7,46
7,75	7,73	Linie und 4,9 + 2 · 1,4 = 7,7
? 8,12	—	6,73 + 1,4 = 8 13 und 5,3 + 2 · 1,4 = 8,1
? 8,35	? 8,35	5,47 + 2 · 1,4 = 8.27
8,56	8,64	Linie und 5,73 + 2 · 1,4 = 8,53
8,85	8,86	Linien und 4,66 + 3 · 1,4 = 8,86
? 9,21	—	7,75 + 1,4 = 9,15 und 4,9 + 3 · 1,4 = 9,10
9,38	9,37	4,66 + 4,66 = 9,32 und 6,7 + 2 · 1,4 = 9,5 (schwach)
9,61	9,60	Linie und 4,66 + 4,9 = 9,56
9,86	9,79	4,9 + 4,9 = 9,8 (stark) und 5,73 + + 3 · 1,4 = 9,93 (sehr schwach)
	10 38	Linie und 8,89 + 1,4 = 10,29

Die völlige Übereinstimmung überall in der Tabelle macht jeden Kommentar überflüssig.

Wir werden nun übergehen zu den von uns gefundenen Werten: bei den vier ersten

1) Die Dissertation ist nicht veröffentlicht worden, und weder in der zitierten Arbeit noch in der Ergänzung: E. Einsporn, Über die Anregungs- und Ionisierungsspannungen des Quecksilbers, wird irgendwelche Aufklärung darüber gegeben.

ist nichts zu untersuchen, da sie gut bekannten Linien entsprechen; die übrigen sind aufgeführt in der Reihe 1 der nachfolgenden Tabelle, in deren zweiter Reihe sich die Summen der Potentiale, die sie hervorbringen, finden.

In dieser Gegend erscheinen in einigen Intervallen verschiedene, wenig voneinander abweichende Summationspotentiale, so daß man nicht die Knicke aller Summationspotentiale[1]) erwarten kann, so wenig wie große Genauigkeit. Trotzdem sind einige von solchen Knicken so ausgesprochen und andere unterscheiden sich soviel von den Summen der Potentiale, mit welchen Linien oder Reihenglieder korrespondieren, daß die Potentiale, die ihnen entsprechen, genügend genau sind, um daraus mit Sicherheit schließen zu können auf die Bestätigung der Tatsache, die durch die fünf Potentiale in Franck und Einsporns definitiver Tabelle, sowie durch drei weitere in der Kurve der Beobachtungen von denselben Autoren unter 6 mm Druck, dargestellt wird.

1 Potential	2 Ursprung
10,3	1 S und $8{,}89 + 1{,}4 = 10{,}29$
* 10,88	$4{,}68 + 4{,}68 + 1{,}4 = 10{,}76$; $4{,}68 + 4{,}86 + 1{,}4 = 10{,}94$
11,44	$5{,}73 + 5{,}73 = 11{,}46$; $6{,}73 + 4{,}68 = 11{,}41$
* 11,74	$10{,}38 + 1{,}4 = 11{,}78$; $8{,}89 + 2 \cdot 1{,}4 = 11{,}69$
** 12,19	$5{,}47 + 6{,}73 = 12{,}20$; $4{,}68 + 4{,}68 + 2 \cdot 1{,}4 = 12{,}16$; $4{,}68 + 4{,}86 + 2 \cdot 1{,}4 = 12{,}34$
* 13,09	$10{,}3 + 2 \cdot 1{,}4 = 13{,}1$; $8{,}89 + 3 \cdot 1{,}4 = 13{,}09$
13,69	$8{,}89 + 4{,}68 = 13{,}57$; $8{,}89 + 4{,}86 = 13{,}75$
14,44	$7{,}73 + 6{,}73 = 14{,}46$; $9{,}79 + 4{,}68 = 14{,}47$

Die Potentiale, deren Erscheinen nur erklärbar ist, wenn man zu Potentialen, denen optische Linien oder Serienglieder entsprechen, das Potential 1,4 addiert, sind mit Sternchen bezeichnet.

Ein Wert, der mit zwei Sternchen hervorgehoben ist, entsteht durch die Überlagerung von drei Summen innerhalb eines kleinen Intervalls, und übereinstimmend damit ist der Knick (11,5, ohne Korrektion; siehe die Kurve) sehr ausgesprochen; dasselbe könnte man von den drei folgenden sagen.

Es ist jetzt notwendig zu fragen, welches der Ursprung des Summationspotentials 1,4 ist; ob es dem Quecksilber angehört oder einer anderen Substanz, die unvorhergesehenerweise sich in der Röhre befand.

Merkwürdigerweise koinzidiert der Wert mit sehr großer Genauigkeit mit dem Potential von Cäsium. Wir haben bisher dieses Potential 1,4 nicht direkt beobachtet, wenn die Potentialdifferenz zwischen dem Glühdraht und dem Netz diesen Wert oder den doppelten oder dreifachen usw. ausmachte (es ist klar, daß dieser Wert sich auch nicht in den Messungen von Franck unb Einsporn findet). Dagegen macht er sich vollkommen klar und definiert bemerkbar in den Summen, die mit den schon erwähnten Potentialen gebildet sind; in diesem Falle ist die Potentialdifferenz zwischen dem Netz und dem Glühdraht eine solche, daß das Potential 1,4 Volt oder 2 · 1,4 usw. Volt sehr nahe an den Glühdraht heranrückt. Dieses alles stützt die Annahme, daß für dieses Potential sehr wohl eine Substanz verantwortlich sein könnte, die aus dem Glühdraht verdampft. Diese Substanz würde nur in der unmittelbaren Nähe des Glühdrahts in Dampfform vorhanden sein.

Auch besteht die Möglichkeit, daß dem Quecksilber eine anormale Reihe zukommt, wie dieses schon für Thallium, seinem Nachbar in der periodischen Reihe, beobachtet wurde. Dr. Adolf T. Williams und ich beschäftigen uns im Augenblicke damit dieses zu untersuchen.

La Plata, Universidad Nacional.

(Eingegangen 9. Juni 1926.)

1) Es ist klar, daß die Summen, von deren Summanden einer sehr schwach ist — und die Intensität hängt sehr vom Druck ab — nicht erscheinen oder sehr wenig ausgesprochen sein werden.

Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase und Dämpfe bei niederen Drucken.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Karl Wolf.

Die bisherigen Messungen über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Gase[1]) ergaben im Druckbereich von 1 bis 350 Atmosphären bei Druckintervallen von je 20 oder 10 Atmosphären einen linearen Verlauf. Wenn eine Abweichung von der Linearität in Frage kam, so war sie höchstens bei sehr niederen Drucken zu erwarten, d. h. unterhalb einer Atmosphäre. Es liegen hier nur einige Messungen bei 3—4 verschiedenen Drucken zwischen einer halben und einer Atmosphäre vor[2]). Sie sind zum Teil bei sehr tiefen Temperaturen gemacht und dienen nicht speziell zur systematischen Feststellung der Druckabhängigkeit, sondern zur Mittelwertsbestimmung von Absolutwerten. Es war daher wünschenswert, einige systematische Messungen zwischen

1) Tangl, Ann. d. Phys. **10**, 768, 1903; **23**, 559, 1907; **26**, 59, 1908; Occhialini, Physik. Zeitschr. **6**, 609, 1905; Waibel, Ann. d. Phys. **72**, 160, 1923; Occhialini-Bodareu, Ann. d. Phys. **42**, 67, 1913.

2) Fritts, Phys. Rev. **21**, 198, 1923; Riegger, Ann. d. Phys. **59**, 753, 1919.



Vakuum und einer Atmosphäre zu machen, besonders unterhalb einer halben Atmosphäre, die sich auf verschiedene Gase ausdehnen. Über derartige Messungen an N_2, O_2, H_2, CO_2, NH_3 und H_2O, die auf Anregung von Herrn Geheimrat Wien in München unternommen wurden, soll hier vorläufig berichtet werden, ohne daß freilich eine restlose Deutung aller dabei auftretenden Erscheinungen gegeben werden kann. Weitere eingehendere Untersuchungen hierüber sind im Gange und werden nebst einer ausführlichen Diskussion der Resultate an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die von Herweg[1]) angegebene:

Zwei lose gekoppelte hochfrequente Schwingungskreise erzeugen durch Überlagerung Schwebungen von der akustischen Frequenz ν, die durch ein Telephon hörbar gemacht werden. Enthält der eine Schwingungskreis (Frequenz n) den Versuchskondensator C, in den als Dielektrikum das zu untersuchende Gas eingefüllt wird, so ist die Änderung der akustischen Frequenz $\Delta\nu$ direkt proportional der Änderung der Dielektrizitätskonstanten $\Delta\varepsilon$. Der andere Schwingungskreis besitzt die konstante Schwingungszahl n'. Es gilt, wenn n_0 die hochfrequente und ν_0 die akustische Frequenz bei evakuiertem Kondensator bedeuten, folgende Rechnung:

$$n = \frac{1}{2\pi\sqrt{L\cdot C}},$$

hieraus folgt:

$$\frac{\Delta n}{n/2} = \frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}. \qquad \text{(I)}$$

Der Fehler ist kleiner als 1 Proz., wenn man in dieser Gleichung setzt:

$$\varepsilon = 1,$$
$$n = n_0.$$

Ferner ist:

$$\Delta n = n - n_0 = \nu - \nu_0,$$
$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - 1,$$

also wird:

$$\nu - \nu_0 = (\varepsilon - 1)\frac{n_0}{2},$$

d. h. $(\nu - \nu_0)$ ist proportional $(\varepsilon - 1)$.

Ist die Gesamtkapazität des variablen Kreises kleiner als C, so kommt zu Gleichung I noch eine additive Konstante hinzu, die aber bei allen Versuchen dieselbe ist und deshalb bei relativen Messungen weggelassen werden kann. ν kann beliebig genau durch Vergleich des Telephontones mit einem Normalstimmgabelsatz bestimmt werden. (Die verwandten Königschen Normalstimmgabeln besitzen außerordentlich präzise Schwingungszahlen.)

1) Verh. d. Phys. Ges. 21, 572, 1909

Man stellt entweder auf Schwebungsfreiheit zwischen Telephon und Stimmgabel ein, oder zählt die entstehenden Schwebungen. Durch Verschiebung des Nullpunktes ν_0 kann eine beliebige Variation des Bereiches der zählbaren Schwebungen erreicht werden, so daß ν im Bereiche von 100 bis etwa 1300 genau gemessen werden kann. Diese Methode erwies sich als sehr zuverlässig und führte zu gut reproduzierbaren Meßresultaten.

Die Genauigkeit der Messungen ist wesentlich bedingt durch die Konstanz der Frequenzen n und n'. Durch weitgehende Schutzmaßnahmen wurde erreicht, daß für $n \approx 10^6$ die durch Inkonstanz hervorgerufene Änderung von n während einer Messung kleiner als 1 war. Die Temperatur wurde durch einen Thermostaten konstant gehalten.

Die einzelnen Punkte wurden so gewonnen, daß in den vollständig evakuierten Kondensator (Frequenz ν_0) Gas eingelassen wurde, bis der gewünschte Druck erreicht war. Hierauf wurde ν bestimmt, nachdem es konstant geworden und während genügend langer Zeit konstant geblieben war. Nach dem Auspumpen wurde die Messung nur dann berücksichtigt, wenn ν_0 wieder genau erreicht wurde und wenn bei mindestens 3 Messungen ν denselben Wert hatte. Hierdurch war die Richtigkeit der Messung gewährleistet und die einzelnen Punkte einer Kurve wurden nicht kontinuierlich, sondern in beliebiger Reihenfolge unabhängig voneinander gewonnen. Da das Hauptgewicht auf hohe Empfindlichkeit gelegt wurde, um möglichst kleine Druckbereiche zu messen, können die an verschiedenen Tagen gemachten Meßreihen nicht absolut genau verglichen werden wegen der durch Barometerstand, Luftfeuchtigkeit, Temperatur, mechanische Erschütterungen, Laden der Batterien usw. bedingten Veränderungen der Schwingungskreise. Während ein und derselben Meßreihe gelang es obige Störungen auszuschalten.

Die Resultate waren folgende:

Als Abszissen sind die Drucke p in Millimeter aufgetragen, als Ordinaten $(\nu - \nu_0) = \text{const} \cdot (\varepsilon - 1)$.

Fig. 1 stellt die Messungen an H_2, O_2, N_2, CO_2 dar. Diese Gase zeigen danach vollkommene Linearität auch bei kleinen Drucken.

Fig. 2 gibt die Druckabhängigkeit von Wasserdampf bei 21,5° C. (Man beachte zunächst nur Kurve I und II.) Es tritt hier bei einem bestimmten Druck bzw. bei bestimmtem ε ein scharfer Knick auf, und zwar wächst ε von diesem Punkte an viel stärker mit p als im

unteren Teil. Beide Zweige der Kurve sind vollkommen linear. Diese Erscheinung wurde vor kurzem an Wasserdampf bereits durch C. T. Zahn festgestellt[1]). Zahn deutete auf Grund der starken Temperaturabhängigkeit der Neigung des oberen Astes der Kurve (die Neigung wird mit wachsender Temperatur rasch geringer, während der Knick nach rechts wandert) die Erscheinung durch Adsorption.

Eine von bestimmtem Druck an an den Kondensatorwänden adsorbierte Wasserschicht, deren Dicke proportional dem Druck wächst,

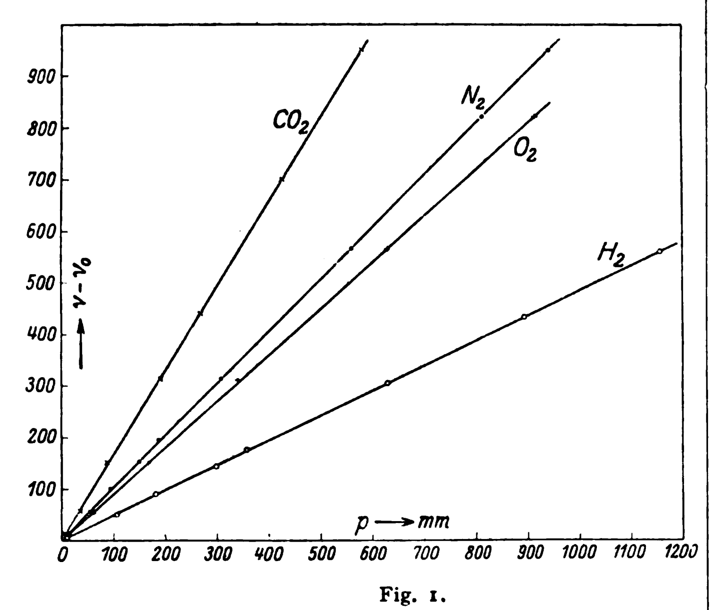


Fig. 1.

erhöht die Kapazität und dadurch die mittlere Dielektrizitätskonstante. Hiernach soll die Neigungsänderung α des oberen Teiles gegenüber dem unteren Teil der Kurve nur bedingt sein durch das Verhältnis der Dicke der adsorbierten Schicht zum Plattenabstand d des Kondensators. Es wurden deshalb vom Verfasser drei verschiedene Messungen mit drei Kondensatoren von gleicher Kapazität, aber verschiedenen Plattenabständen d durchgeführt. Es war bei Kurve I $d = 0{,}05$ cm (Zahn benutzte nur diesen Plattenabstand), bei II $d = 0{,}2$ cm.

Obwohl sich die Plattenabstände wie 1 : 4 verhalten, sind die Neigungsänderungen α_1 und α_2 nicht wesentlich verschieden.

Diese Tatsache scheint der Zahnschen Erklärung des Knickes zu widersprechen. Ob die Verschiebung des Knickpunktes bei I und II mit den Kondensatorabständen zusammenhängt, oder auf sonstige Einflüsse zurückzuführen ist, wird noch genauer untersucht werden. Ebenso bedarf die Deutung der Kurve III, die mit einem Kondensator vom Plattenabstand $d = 0{,}007$ cm gemessen wurde, noch näherer Untersuchung. Hier scheinen wohl Adsorptionserscheinungen eine größere Rolle zu spielen, als bei I und II.

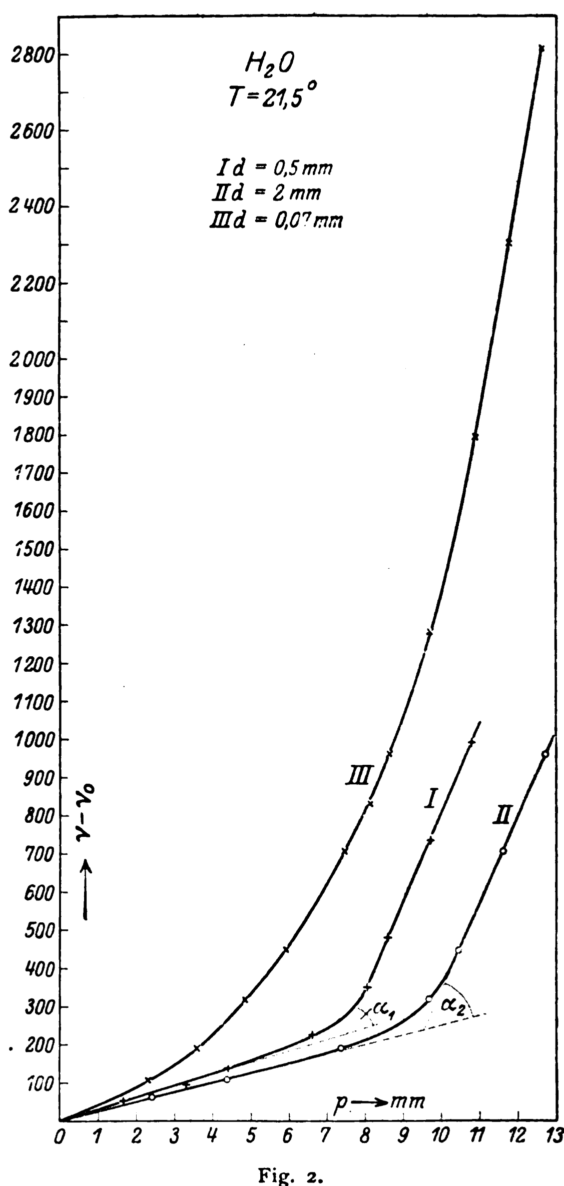


Fig. 2.

Fig. 3 gibt die Messungen an Ammoniakgas bei 15,6° C wieder, und zwar ebenfalls mit den Kondensatoren I, II und III. Die Kurven zeigen ebenfalls einen Knick zwischen zwei linearen Ästen, der jedoch weniger scharf ist als bei Wasserdampf und außerdem im Gegensatz zu Wasserdampf eine geringere Neigung im oberen Ast bewirkt. Während also bei Wasserdampf von einem bestimmten Punkte

1) Phys. Rev. **27**, 329, 1926.

an ε mit steigendem Druck stärker zunimmt als bei kleinen Drucken, nimmt bei Ammoniak

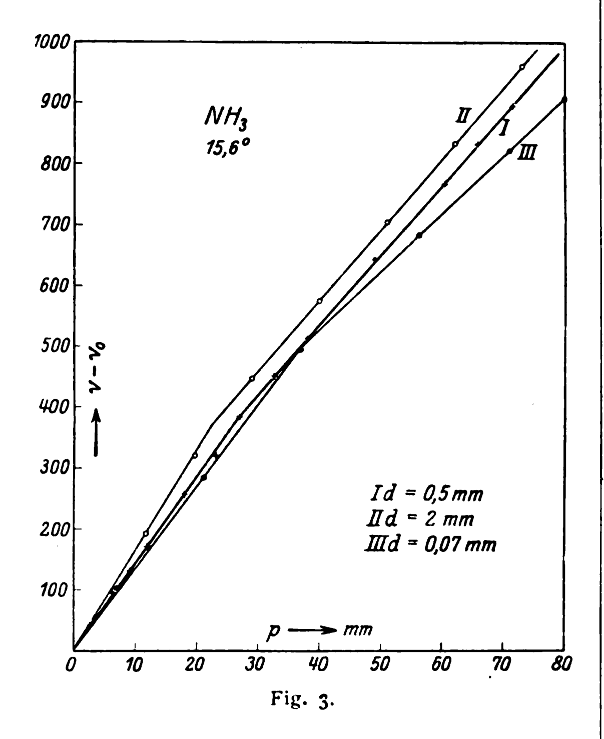


Fig. 3.

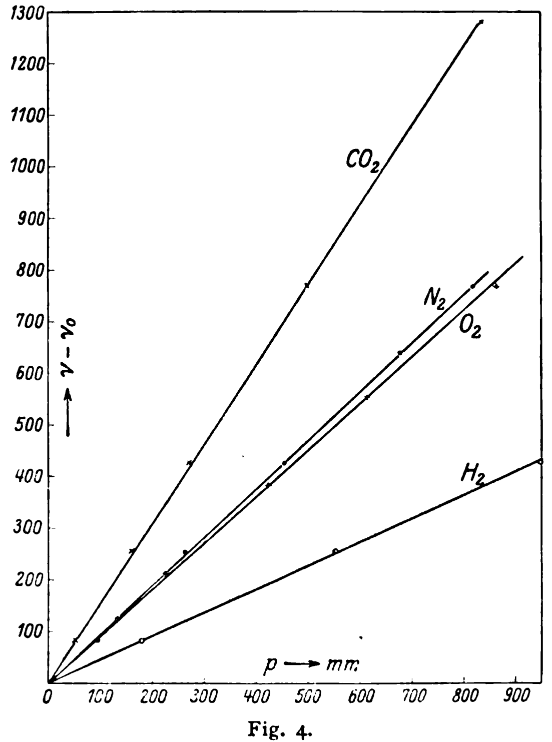


Fig. 4.

ε oberhalb des Knickes schwächer zu als bei niederen Drucken.

Die Kurve, die mit dem ganz engen Kondensator III gemessen wurde, ist von den beiden anderen nicht wesentlich verschieden. Sie besteht ebenfalls aus zwei linearen Teilen, während die analoge Kurve für Wasserdampf erst im obersten Teil gerade wird.

Nach diesen Ergebnissen wurden auch die Gase H_2, N_2, O_2, CO_2, die wie Fig. 1 zeigt, linear verlaufen, wenn der Kondensatorplattenabstand $d = 0{,}05$ cm beträgt, nochmals mit dem Kondensator III $d = 0{,}007$ cm gemessen. Fig. 4 zeigt, daß die Kurven auch hier vollkommen linear sind, so daß eine eventuelle Einwirkung von adsorbierten Schichten, deren Dicke im ganzen Bereich nicht genau proportional dem Druck ist (was nach bisherigen Adsorptionsmessungen sicher anzunehmen ist), unterhalb der Fehlergrenze liegt. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die Dicke einer solchen Schicht bei der Annahme $\varepsilon \approx 1{,}5$ (das ist nach Linde der mittlere Wert für verflüssigte Gase) kleiner sein müßte als etwa 10^{-7} cm.

Die Abweichungen der Absolutwerte in Fig. 4 von denen in Fig. 1 sind wohl im wesentlichen auf größere Reinheit der bei den Messungen von Fig. 4 benutzten Gase zurückzuführen.

München, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 3. August 1926.)

Die Abhängigkeit der Adsorptionswärme eines Gases auf festen Körpern vom Drucke und die Verallgemeinerung der Gesetze der Oberflächenspannung von Lösungen auf die Erscheinungen der Gasadsorption.

II. Mitteilung.

Von Boris Iliin.

§ 1.

In meiner ersten vorläufigen Mitteilung „Adsorption und Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen“[1]) sind die vorläufigen Resultate über die Frage von „der Erweiterung des Anwendbarkeitsgebietes der Gleichungen von Gibbs und Szyszkowski auf alle möglichen Fälle der Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener sich berührender Phasen“ (aus meiner Mitteilung I, S. 498) kurz gegeben worden. Im weiteren habe ich auf Grund einer von mir früher[2]) erhaltenen

1) Iliin, Physik. Zeitschr. **26**, 497, 1925.
2) Iliin, Zeitschr. f. phys. Chem. **116**, 431, 1925; Zeitschr. f. Phys. **33**, 435, 1925.



Gleichung

$$\sigma(o) = \sigma(c) + \frac{Q}{S} \qquad (1)$$

die Formel Szyszkowskis, die er für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von Lösungen „σ" von der Konzentration C gegeben hat, für die Abhängigkeit der Adsorptionswärme Q vom Drucke „C" benutzt, womit auch eine Verallgemeinerung der Gesetze der Oberflächenspannung von Lösungen auf die Erscheinungen der Gasadsorption erreicht wurde.

Die gute Übereinstimmung der von mir erhaltenen theoretischen Gleichung[1])

$$\frac{Q}{S} = b \log_{10}(ac + 1) \qquad (2)$$

mit den experimentalen Daten (siehe die Tabellen I—IV und Fig. 1 u. 2 meiner Mitteilung I) bestätigt die Richtigkeit der erwähnten theoretischen Vorstellungen bereits vollkommen genügend[2]). Die Konstanten der Gleichungen (2) „Sb" und „a" waren jedoch in dieser Mitteilung nur empirisch.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß man diese empirischen Konstanten berechnen oder daß man, was dasselbe ist, die anderen Größen, wie die Oberfläche von 1 g Kohle S_1, die Adsorptionskapazität A_∞, die Oberflächenspannung der Kohle $\sigma(o)$, die Konstante „α" der Isotherme Langmuirs, welche früher sämtlich aus anderen Daten bekannt waren, erhalten kann.

Diese neuen Resultate machen die von mir erhaltene Gleichung (2) nicht nur sehr wahrscheinlich, sondern durchaus wirklich.

§ 2. Zusammenhang zwischen den Adsorptions- und Oberflächenkonstanten.

An der Trennungsgrenze zweier sich berührender Phasen haben wir folgende Gleichungen:

$$-\frac{\partial\sigma}{\partial c} = \frac{1}{c} RT\Gamma, \qquad (3)$$

(Gleichung von Gibbs)

$$\sigma(o) - \sigma(c) = b \log_{10}(ac + 1) \qquad (4)$$

(Gleichung von Szyszkowski)

oder

$$\frac{Q}{S} = b \log_{10}(ac + 1), \qquad (2)$$

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty \cdot c}{c + \alpha}, \qquad (5)$$

(Isothermengleichung Langmuirs)

wo Γ die Menge des pro 1 cm² adsorbierenden Gases entsprechend dem Gasdrucke „C" ist; α und Γ_∞ sind Konstanten; Γ_∞ ist gleich Γ bei $c = \infty$.

Differenzieren wir die Gleichung (4)

$$-\frac{\partial\sigma}{\partial c} = \frac{b \cdot a \cdot 0{,}434}{ac + 1}. \qquad (6)$$

Setzen wir jetzt in (6) anstatt $-\frac{\partial\sigma}{\partial c}$ die ihr gleiche Größe $\frac{1}{c} RT\Gamma$ aus der Gleichung von Gibbs ein, so erhalten wir

$$\frac{1}{c} RT\Gamma = \frac{0{,}434 \cdot b \cdot a}{ac + 1} \text{ oder } \Gamma = \frac{0{,}434 \frac{b}{RT} \cdot c}{c + \frac{1}{a}},$$

d. h. die Gleichung der Isotherme von Langmuir[1]). Hieraus folgt:

$$\Gamma_\infty = 0{,}434 \frac{b}{RT} \qquad (7)$$

und

$$\alpha = \frac{1}{a}. \qquad (8)$$

Diese Gleichungen wurden zuerst von Langmuir zur Berechnung der Zahl der adsorbierten Molekeln Γ_∞ einer fetten Säure bei den Oberflächenspannungserscheinungen wässeriger Lösungen dieser Säuren benutzt, weil man in diesem Falle „b" aus dem empirischen Verlaufe der Oberflächenspannung „σ" mit der Konzentration „C" berechnen und Γ_∞ auf empirischem Wege nicht finden kann.

In unserem Falle „der Adsorption eines Gases oder Dampfes auf einem festen Körper" werden alle Größen, welche in die Gleichungen (7) und (8) eingehen, Γ_∞ und α, „b" und „a" experimentell berechnet.

Γ_∞ und α werden aus der Isotherme der Gasadsorption, „b" und „a" aber aus dem experimentellen Gange der Adsorptionswärme Q in Abhängigkeit von „C" nach der Gleichung $Q = Sb \log_{10}(ac + 1)$ bestimmt.

1) S bezeichnet in meiner Gleichung die Oberfläche der zum gegebenen Versuche genommenen Menge eines Adsorbens, d. h. eine Konstante bei gegebener Menge des Adsorbens. S_1 ist die adsorbierende Oberfläche von 1 g Kohle.

2) Heute haben wir auf diesem Gebiete neue Daten von A. Magnus u. M. Braner, Über die Wärmetönung bei der Adsorption von Kohlendioxyd an Holzkohle. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **151**, 140, 1926 (theoret. Formel von R. Lorenz) und von A. G. R. Whitehouse, The Heat of Adsorption of Gases by Coal and Charcoal. Journ. of the Soc. of Chemic. Industry **45**, 13, 1926. Im Zusammenhang mit meinen Gleichungen stehen noch die interessanten Resultate einer Arbeit von L. Wöhler und M. Rabinowitsch, Über die kalorimetrische Oberflächenbestimmung verglimmender Oxyde. Kolloid-Zeitschr. **38**, 111, 1926.

1) Diese Analyse ist von Langmuir ausgeführt worden. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848, 1917.



Daher kann man jetzt die Konstanten der Gleichung (2) „Sb" und „a", welche in den Tabellen meiner Mitteilung I empirisch gewählt[1]) wurden, auf Grund der Gleichungen (7) und (8) theoretisch berechnen. Damit ist jede Willkür in der Gleichung (2) ausgeschlossen und ein neuer Beweis ihrer Richtigkeit geliefert. Tabelle I bringt diesen Beweis.

§ 3. Berechnung der empirischen Konstanten „a" und „Sb" in der Gleichung $Q = Sb \log_{10}(ac + 1)$.

Die Konstante „a" ist gleich $\frac{1}{\alpha}$, wo „α" in die Gleichung der Adsorptionstherme Langmuirs

$$A = \frac{A_\infty \cdot c}{c + \alpha} \qquad (5')$$

eintritt.

α wurde aus den experimentellen Punkten auf der Adsorptionsisotherme nach der Formel

$$\alpha = \frac{c'' y - c'}{1 - y}, \; w_0 y = \frac{A''}{A'} \cdot \frac{c'}{c''} \quad \text{(Methode I)}$$

oder nach der Formel

$$\alpha = \left(\frac{c'' - c'}{\left(\frac{c''}{A''} - \frac{c'}{A'}\right) A} - 1 \right) \quad \text{(Methode II)}$$

berechnet. A' und A'' sind die Werte der Adsorptionskapazität auf den experimentellen Isothermen für 1 g Kohle, welche den Drücken c' und c'' entsprechen. $A = S_1 \cdot \Gamma$, wo S_1 die adsorbierende Oberfläche von 1 g Kohle ist.

$A_\infty = S_1 \cdot \Gamma_\infty$ wurde aus der experimentellen Isotherme nach den Formeln

$$A_\infty = A \frac{c + \alpha}{c} \quad \text{(Methode I)}$$

oder

$$A_\infty = \frac{c'' - c'}{\frac{c''}{A''} - \frac{c'}{A'}} \quad \text{(Methode II)}$$

berechnet.

Anstatt „Sb" aus den Gleichungen (2) zu berechnen, wurden A_∞ (aus der Adsorptionsisotherme) und $\frac{0{,}434 S_1 \cdot b}{RT}$ (aus der Adsorptionswärme, aus den Tabellen I—IV meiner Mitteilung I) unabhängig voneinander berechnet und miteinander verglichen.

Die weiter unten gegebene Tabelle I zeigt die Übereinstimmung sowohl der Konstanten $\frac{1}{\alpha}$ und „a", wie auch der Konstanten A_∞ und $\frac{0{,}434 S_1 \cdot b}{RT}$.

Diese Übereinstimmung ist vollkommen genügend, wenn wir berücksichtigen, daß die experimentellen Isothermen der Gasadsorption die Gleichung Langmuirs $A = \frac{A_\infty \cdot c}{c + \alpha}$ nicht vollkommen befriedigen.

Die hier gegebenen Tabellen zeigen, daß die Konstante A_∞ mit zunehmendem Drucke „C" wächst (Tabelle II u. III), die Konstante α aber bei Benutzung einer größtmöglichen Länge der experimentellen Isotherme bei ihrer Berechnung scheinbar abnimmt (siehe Tabelle IV: für $C = 53{,}1$ bis $74{,}7$ ist $\alpha = 195$; für $C = 17{,}7$ bis $74{,}7$ ist $\alpha = 144$) und daß sie den minimalen Wert bei kleinen und größten Drücken hat (Tabelle V)[1]).

Da das Gebiet des asymptotischen Verlaufes der Isotherme (wo „c" groß ist und α scheinbar konstant und minimal wird) in den von mir für die Berechnung von α und A_∞ benutzten Isothermen von N_2, CO_2 und NH_3 noch lange nicht erreicht ist, so ist das berechnete α größer als der Grenzwert $\alpha_{\lim}$; umgekehrt ist A_∞ kleiner als der Grenzwert $A_{\lim}$. Bei Vorhandensein eines größeren Druckgebietes, als des zur Verfügung stehenden (was auch unseren Bedingungen entspricht), muß $\alpha_{\lim}$ kleiner als das von mir berechnete α und umgekehrt $A_{\lim}$ größer als das von mir berechnete A_∞ sein. Daher sind die kleinsten Werte von α und die größten Werte von A_∞ wahrscheinlicher, jedoch kann man auch sie noch nicht als Grenzwerte betrachten. Damit ist es zu erklären, warum in einzelnen Fällen

$$\frac{1}{\alpha} < a \text{ und } A_\infty < \frac{0{,}434 S_1 \cdot b}{RT}$$

ist. Außerdem habe ich absichtlich die Werte a und $S_1 b$ aus den von mir früher erhaltenen Tabellen I—IV[2]) gewählt, wo diese „a" und $S_1 \cdot b$ rein empirisch ohne Berücksichtigung der jetzt angeführten theoretischen Erwägungen gefunden wurden. Demnach stellt die Gleichung $Q = S \cdot b \log_{10}(ac + 1)$ nicht nur die experimentelle Abhängigkeit Q vom „C"

---

1) Die Tabellen I—IV waren von mir bereits erhalten, bevor ich die Gleichungen (7) u. (8) auf sie angewandt habe (Physik. Zeitschr. **26**, 499, 1925). Es muß bemerkt werden, daß in den Tabellen I—IV meiner Mitteilung I bei Versuchen mit N_2 und CO_2 die Kohlenmenge von A. Titoff gleich 10,6 g genommen wurde, so daß in diesem Falle $S = 10{,}6 \cdot S_1$ ist; bei Versuchen mit NH_3 wurden jedoch nur 3,8 g Kohle genommen, so daß hier $S = 3{,}8\, S_1$ ist und endlich bei den Versuchen vom Lamb und Coolidge mit Dämpfen ist $S = S_1$. Wie schon gesagt, ist S_1 die adsorbierende Oberfläche von 1 g Kohle.

1) Dabei wurde jede Konstante aus zwei an verschiedenen Stellen der experimentellen Kurve gewählten Punkten berechnet.

2) Physik. Zeitschr. **26**, 497, 1925.

Tabelle I.

Adsorbiertes Gas	α	$\frac{1}{\alpha}$	a	A_∞	$\frac{0{,}434\, S_1 \cdot b}{RT}$
N_2 (IX)	195; 151; 144	0,01	0,02	0,002	0,005
CO_2 (XVII)	21; 17; 3; 2	0,1—0,5	0,5	0,004	0,004
NH_3 (XXII)	11; 8; 5; 3; 2	0,1—0,5	1,0	0,01	0,02

Tabelle II.

Änderung von A_∞ mit dem Drucke c.
CO_2 bei $-76{,}5^0$ C (nach Methode I).

c'	0,18	4,1	16,9	48,3
c''	4,13	16,9	48,3	69,1
A_∞	94	111	115	120

Tabelle III.

Änderung von A_∞ mit dem Drucke c.
NH_3 bei 0^0 C (nach Methode II).

c'	31,9	31,9	63,6
c''	63,6	74,7	74,7
A_∞	155	156	161

Tabelle IV.

Änderung von α mit dem Drucke c.
N_2 bei 0^0 C (nach Methode I).

c'	53,1	34,4	17,7
c''	74,7	74,7	74,7
α	195	151	144

Tabelle V.

Änderung von α mit dem Drucke c.
NH_3 bei 0^0 C (nach Methode I).

c'	0,26	0,29	0,29	0,29	31,9	31,9	50	70
c''	2,9	2,9	7,9	74,7	49,0	63,6	53	74
α	2,3	3	5	8	11	10,7	9,6	5,6

gut dar, sondern auch ihre Konstanten Sb und „a" sind keine willkürlichen und können berechnet werden.

§ 4. Berechnung der Oberflächenspannung eines festen Körpers im Vakuum $\sigma(o)$ und Zusammenhang der Adsorptionskapazität $A_\infty = S_1 \Gamma$ mit der Adsorptionswärme Q.

Die Konstante $\alpha = \frac{1}{a}$ in der Gleichung der Isotherme Langmuirs $A = \frac{A_\infty \cdot c}{c + \alpha}$ hat die Dimension des Gasdruckes. Wenn „c" im Verhältnis zu α groß wird, so geht die Gleichung (5') in die $A = A_\infty$ über, d. h. A verläuft parallel der Druckachse. Daher kann die Größe $\alpha = \frac{1}{a}$ bedeutend sein. In diesem Falle („a" — klein, α — groß) kann man annähernd annehmen, daß für $c = \alpha = \frac{1}{a}$ nicht nur $A = A_\infty$, sondern auch $Q\left(\frac{1}{a}\right) = Q_{\max}$ ist, wo $Q_{\max}$ den maximalen experimentellen Wert von Q hat. Da $Q_{\max}$, wie aus den Tabellen I—IV meiner Mitteilung I ersichtlich, bedeutend ist und die Oberflächenspannung eines festen Körpers (für Kohle im Vakuum $\sigma(o) \sim 1000$ erg/cm²) bei zunehmendem Drucke sehr stark abfällt (σ des Gases hat die Ordnung 10—40 erg/cm²)), so ist $\sigma\left(\frac{1}{a}\right)$ für große α im Verhältnis zu $\sigma(o)$ sehr klein und man kann $\sigma\left(\frac{1}{a}\right)$ unberücksichtigt lassen. Für große α ist

$$\frac{Q\left(\frac{1}{a}\right)}{S} = \sigma(o) - \sigma\left(\frac{1}{a}\right) =$$

$$= b \log_{10}\left(a \cdot \frac{1}{a} + 1\right) = \sim \sigma(o).$$

Angenähert:

$$\sigma(o) \sim b \log_{10} 2 = 0{,}3\, b. \tag{9}$$

Diese Beziehung erlaubt die Oberflächenspannung eines festen Körpers $\sigma(o)$ im Vakuum in der ersten Annäherung zu bestimmen, wenn α groß ist (diesen Fall haben wir bei N_2).

Da weiter $Q = Sb \log_{10}(ac + 1)$ und

$$S_1 b = \frac{RTA_\infty}{0{,}434}$$

ist, so ist stets (und nicht nur für große α)

$$Q_1\left(\frac{1}{a}\right) = \frac{0{,}3}{0{,}434} RTA_\infty{}^{1}). \tag{10}$$

Wenn wir in dieser Beziehung $Q_1\left(\frac{1}{a}\right)$ aus der Adsorptionswärme und $\frac{0{,}3}{0{,}434} RTA_\infty$ aus der entsprechenden Adsorptionstherme bestimmen,

1) Q_1 ist die Adsorptionswärme, welche 1 g Kohle oder 1 g eines anderen festen Körpers entspricht.

so gibt die Übereinstimmung dieser zwei unabhängigen Bestimmungen einen neuen Beweis für die Richtigkeit der hier gegebenen Verallgemeinerung.

Endlich muß auf Grund der im Anfang dieses Paragraphen angeführten Erwägungen $\frac{Q_{max}}{S} = \sigma(o) - \sigma(C_{max})$ den Wert von $\sigma(o)$ besser, als $Q\left(\frac{1}{a}\right)$ charakterisieren, weil $\sigma(C_{max})$ sehr klein ist

$$\sigma(o) \sim \frac{Q_{max}}{S}. \qquad (11)$$

§ 5. Zahlenwerte der Oberflächenspannung von Kohle im Vakuum und Vergleich der Adaptationskapazität A_∞ mit der Adsorptionswärme Q.

Tabelle VI bestätigt die in § 4 ausgesprochenen theoretischen Erwägungen[1]). Insonderheit gibt sie für die Oberflächenspannung von Kohle im Vakuum $\sigma(o)$ die vollkommen zulässigen Größen der Ordnung 1000 erg/cm² (die Oberflächenspannung von Pt ist nach Landolt ca. 2000 erg/cm²).

Tabelle VI.

Adsorbiertes Gas	$\sigma(o) \sim 0{,}3\,b$	$\sigma(o) \sim \frac{Q_{max}}{S}$	$Q\left(\frac{1}{a}\right)$	$\frac{0{,}3 \cdot RTA_\infty}{0{,}434}$
N_2	840 erg/cm²	1100 erg/cm²	2 g/cal	0,8 g/cal
CO_2	—	8200 „	1,6 „	1,6 „
NH_3	—	21000 „	8 „	4 „

Es muß unter anderem bemerkt werden, daß die Erhaltung guter Werte für $\sigma(o)$ von Kohle nach den Formeln $\sigma(o) = 0{,}3\,b$ und $\sigma(o) = \frac{Q_{max}}{S}$ als ein übriger indirekter Beweis dafür aufzufassen ist, daß man die Größen $T\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ im Vergleich zu $\sigma(o) - \sigma(c)$ in der Tat in diesem Falle unberücksichtigt lassen kann (s. weiter unten).

§ 6.

Zum Schluß halte ich es für angebracht, auf die Erwiderungen einzugehen, welche Herr H. Cassel[2]) bezüglich meiner Mitteilung I in seinem Artikel „Adsorptionswärme und Grenzflächenspannung" im Zusammenhang damit, daß das Helmholtzsche Glied $T\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ in meiner angenäherten Gleichung $\frac{Q}{S} = \sigma(o) - \sigma(c)$ fortgelassen worden ist, ausgesprochen hat. H. Cassel sagt: „Nimmt man jene Behauptung[1]) als richtig hin, so ist die widersinnige Folgerung unvermeidlich, daß bei kleinen Konzentrationen die molare Adsorptionswärme aller Stoffe an allen Adsorbentien denselben Betrag $= RT$ hat" (Erwiderung I).

Weiter gibt H. Cassel eine thermodynamische Ableitung[2]) der Abhängigkeit zwischen Q und σ in der Form

$$\pi - T\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_{\Gamma} = \frac{Q}{S}, \qquad (3a)$$

wo $\pi = \sigma(o) - \sigma(c)$ ist, und sagt: „Gleichung (3a) hat offenbar an die Stelle von Herrn Iliins eingangs erwähntem Postulat[1]) zu treten, das also dem zweiten Hauptsatz widerspricht" (Erwiderung 2). Zum Schluß sagt H. Cassel: „Zum Schluß sei noch erörtert, welche Umstände bei Herrn Iliin eine so gute Übereinstimmung mit der Erfahrung vortäuschen. Die totale Adsorptionswärme ist — wie Herr Iliin selbst beim Ammoniak angibt — mit großer Annäherung der Flächendichte proportional. Die Beziehung zwischen Flächendichte und Druck $\eta = \frac{c}{\varkappa RT + 2\beta c}$ ist aber, wie man sich durch Reihenentwickelung leicht überzeugt, in erster Näherung mit der von Iliin benutzten Szyszkowskischen Formel äquivalent" (Erwiderung 3). Die von mir[3]) und von Tarassoff[3]) entwickelte elektrische Theorie der Adsorption geht vom elektrostatischen, aber nicht von thermodynamischen Beziehungen aus. In der Gleichung

$$Q = u_1 - u_2 = S\int_0^\infty \frac{E_0^2}{8\pi}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) dr$$

muß man unter $u_1 - u_2$ selbstverständlich die

1) $Q\left(\frac{1}{a}\right)$ ist bei N_2 und NH_3 darum größer als $\frac{0{,}3}{0{,}434} RTA_\infty$, weil A_∞ wahrscheinlich kleiner als der Grenzwert A_∞ ist (s. die Erklärung in § 3).

2) Physik. Zeitschr. 26, 862, 1925.

1) D. h. meine Formel $\frac{Q}{S} = \sigma(o) - \sigma(c)$.

2) Allgemeine thermodynamische Beziehungen zwischen der freien Energie und der Wärme, welche H. Cassel benutzt, sind allbekannt (siehe Lehrbücher der Thermodyamik). Was speziell den Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung von Lösungen und der Adsorptionswärme betrifft, so hat P. Rehbinder in seiner Arbeit (Zeitschr. f. physik. Chem. 111, 447, 1924) bereits eine allgemeine Formel gegeben.

3) B. Iliin, Die elektr. Natur der Adsorptionskräfte. Vortrag im Physik. Inst. des Moskauer Wissenschaftlichen Inst. 1920; Adsorption forces and their electrical nature. Phil. Mag. 48, 193, 1924; Elektrische Theorie der Adsorption. Zeitschr. f. Phys. 33, 435, 1925; W. Tarassoff, Über die elektrische Natur der Adsorptionskräfte. Physik. Zeitschr. 25, 369, 1924.

Tabelle VII.

C_{II}	t^0 C	Stoff I	Stoff II	$\sigma(o)$	$\pi = \sigma(o) - \sigma(c)$	$-\frac{\partial \sigma(o)}{\partial T}$	$-\frac{\partial \sigma(c)}{\partial T}$	$-\frac{\partial \pi}{\partial T}$	$-T\frac{\partial \sigma(o)}{\partial T}$	$-T\frac{\partial \sigma(c)}{\partial T}$	$-T\frac{\partial \pi}{\partial T}$	$\frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial T}$	$\frac{1}{\pi}\frac{\partial \pi}{\partial T}$
—	20,9	CO_2		1,0	—	0,18	—	—	52,9	—	—	0,18	—
0,05	20	H_2O	C_3H_7COOH n-Buttersäure	72,8	9,3	0,15	0,08	+0,07	44,7	23	+21,7	0,002	+0,008
0,03	5	H_2O	$C_5H_{11}OOOH$ n-Capronsäure	72,8	28,6	0,15	0,3	−0,15	41,8	83,4	−41,6	0,002	−0,005
29,4	100	$AgNH_4(NO_3)_2$	H_2O	116,8	46,8	0,08	0,12	−0,04	60	45	−15	0,0007	−0,001
64,2	100	$AgTl(NO_3)_2$	H_2O	130,2	66	0,08	0,16	−0,08	90	60	−30	0,0006	−0,001
—	1000	Li_2SO_4		214,8	—	0,07	—	—	—	—	—	0,0004	—
—	20	Hg		471,6	—	0,17	—	—	50	—	—	0,0004	—
—	247	Sn		539,8	—	0,05	—	—	—	—	—	0,0001	—

Differenz zwischen den vollen Oberflächenenergien eines Adsorbens im Vakuum, und im Gase mit der Dielektrizitätkonstante ε verstehen. Die Differenz der vollen Oberflächenenergien ist nur in der ersten Annäherung gleich der Differenz der Oberflächenspannungen eines Adsorbens

$$\frac{Q}{S} = \frac{u_1 - u_2}{S} = \sigma_1 - \sigma_2 \text{ [1]}).$$

Es ist durchaus statthaft, für $T \sim 0$ abs. anstatt der Differenz der Oberflächenenergien die Differenz der Oberflächenspannungen zu setzen. Innerhalb der Temperaturgrenzen $0 < T < 300^0$ abs. ist es leicht zu sehen, daß die Glieder

$$T\frac{\partial \sigma(o)}{\partial T},\quad T\frac{\partial \sigma(c)}{\partial T},\quad T\frac{\partial \{\sigma(o) - \sigma(c)\}}{\partial T}$$

für die Gasadsorption durch feste Körper mit großer Oberflächenspannung

$$\sigma(o)\,[\sim 1000\ \mathrm{erg/cm^2}]$$

und für genügend große Gasdrucke „c" im Vergleich zu σ und $\sigma(o) - \sigma(c)$ sehr klein sind. In diesem Falle folgt wieder die Gleichung (1). In der Tat hat die Oberflächenspannung σ aller Stoffe einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten. Nach Jäder[2]) und Landolt[3]) hat $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ die Ordnung 0,1 — 0,3. Nach den Daten von P. Rehbinder[4]) hat auch der Temperaturkoeffizient $\frac{\partial \sigma(c)}{\partial T}$ der Oberflächenspannung von Lösungen dieselbe Ordnung.

Tabelle VII zeigt, daß die Größen $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ und $\frac{\partial \pi}{\partial T}$ in einem weiten Intervall sowohl von Oberflächenspannungen ($\sigma \sim 1$ bis $500\ \mathrm{erg/cm^2}$) als auch von $\pi = \sigma(o) - \sigma(c)$ {9 bis $66\ \mathrm{erg/cm^2}$} fast unverändert bleiben, indem sie bei zunehmendem π nach beiden Seiten hin unregelmäßige Schwankungen erleiden. Demzufolge ist auch die Größe des Helmholtzschen Gliedes $T\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ oder $T\frac{\partial \pi}{\partial T}$ von der Größe σ oder π unabhängig und schwankt für $T \sim 300^0$ in den Grenzen 20—80 erg/cm².

Es ist, wie das auch die Tabelle VII zeigt, klar, daß der relative Temperaturkoeffizient $\frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ oder $\frac{1}{\pi}\frac{\partial \pi}{\partial T}$ eine abnehmende Funktion

1) Iliin, Physik. Zeitschr. **26**, 500, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **116**, 432 u. 436, 1925; Zeitschr. f. Phys. **33**, 465; Phil. Mag. **50**, 1146, 1925.

2) Zeitschr. f. anorganische u. allgem. Chem. **101**, 1, 1917.

3) Landolt, T. I, S. 200.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. **111**, 432, 1924.

von σ oder von π ist und daß folglich dieser Koeffizient um so kleiner ist, je größer σ oder π sind. Demnach kann man von der Tabelle VII ausgehend schließen, daß auch für die Oberflächenspannung an der Trennungsgrenze Kohle/Gas $\frac{1}{\pi}\frac{\partial \pi}{\partial T} < 0{,}001$ ist, das Helmholtzsche Glied $T\frac{\partial \sigma}{\partial T}$, $T\frac{\partial \pi}{\partial T}$ aber dieselbe Größenordnung (20—80 erg/cm²) hat.

Da wir aber für die Oberflächenspannung Kohle/Gas bei genügend großen Drucken σ und π die Größenordnung 1000 erg/cm² haben[1]), so kann man unter den erwähnten Bedingungen die Glieder $T\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ und $T\frac{\partial \pi}{\partial T}$ (20—80 erg/cm²) im Vergleich zu σ und π (1000 erg/cm²) unberücksichtigt lassen.

Dieser Umstand hat durch die vor kurzem erhaltenen experimentellen Messungen von A. Magnus und M. Braner[2]) des Temperaturkoeffizienten der Adsorptionswärme von CO_2 auf Kohle seine Bestätigung erhalten. Nach diesen Messungen ist bei Zimmertemperatur (in deren Grenzen ich die Adsorptionswärme theoretisch bearbeitet habe) der relative Temperaturkoeffizient der Adsorptionswärme $\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{1}{2000}$. Wenn $\frac{Q}{S} = \pi$ ist, so ist $\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{1}{\pi}\frac{\partial \pi}{\partial T}$, d. h. $\frac{1}{\pi}\frac{\partial \pi}{\partial T}$ hat dieselbe Größenordnung

$$\frac{1}{2000}\ (> 0{,}001);\quad T\frac{\partial \pi}{\partial T}$$

hat aber die Größenordnung von ungefähr 14 Proz. π[3]). Man kann also die Glieder $T\frac{\partial \sigma}{\partial T}$, $T\frac{\partial \pi}{\partial T}$ im Vergleich zu $\pi = \sigma(o) - \sigma(c)$ für die Gasadsorption und für $0^0 < T < 300^0$ abs. unberücksichtigt lassen und erhält die Gleichung

$$\frac{Q}{S} = \pi. \tag{1}$$

Es ist zu bemerken, daß die Adsorptionswärme Q in den Tabellen I—IV meiner Mitteilung I der Oberflächenspannungsänderung äquivalent wird und ist daher die Größe Sb in Formel $Q = Sb\log_{10}(ac+1)$[4]) eine Konstante,

1) Zeitschr. f. Phys. **33**, 465, 1925.
2) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **151**, 140, 1926.
3) Homfray hat die Adsorptionswärme aus den Isothermen berechnet und gibt für $\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial T}$ im Intervall $T = 251—352^0$ dieselbe Größe $\frac{1}{2080}$.
4) Die Größe „Sb" in Formel (2) meiner heutigen Mitteilung ist der Größe „b" in Formel (2') meiner Mitteilung I gleich (Physik. Zeitschr. **26**, 498, 1925).

und folglich muß S ebenfalls eine Konstante sein. Im umgekehrten Falle, wenn sich

$$S = \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{f(c)}$$

selbst mit „c" ändert, so wäre Q gleich

$$b \cdot \frac{\log_{10}(ac+1)}{f(c)},$$

aber nicht const $\times \log_{10}(ac+1)$, d. h. es fände keine Erweiterung des Gesetzes der Oberflächenspannungsänderung einer Lösung $\sigma(o) - \sigma(c)$ mit der Konzentration auf die Änderung der Adsorptionswärme eines Gases Q mit dem Gasdrucke (meine Grundbehauptung) statt.

Gehen wir jetzt zur Erwiderung 3 des Herrn H. Cassel über. Wenn H. Cassel die Beziehung $Q = m\Gamma$ als eine empirische ansieht, so ist die von ihm gegebene Formel

$$\left(Q \sim \frac{c}{\varkappa RT + 2\beta c}\right)$$

der Abhängigkeit Q von „C" ebenfalls nur eine empirische und hat keine theoretische Ableitung. Wenn aber H. Cassel $Q = m\Gamma$ in meiner theoretischen Interpretation („wie Herr Iliin selbst beim Ammoniak angibt" — zitiert aus Erwiderung 3 von H. Cassel), d. h. $\sigma_0 - \sigma = RT\Gamma$[1]) und $\sigma_0 - \sigma = \frac{Q}{S}$, und hieraus $Q = SRT\Gamma$ nimmt, so bedeutet das die Annahme meiner von H. Cassel beanstandeten Formel $\sigma_0 - \sigma = \frac{Q}{S}$. Außerdem findet sich bei H. Cassel hier noch ein Widerspruch. Wenn man von $S = \frac{1}{\Gamma}$ (nach H. Cassel), aber nicht von $S = \text{const}$ (nach Iliin) ausgeht, so ist

$$Q = SRT\Gamma = \frac{1}{\Gamma}RT\Gamma = RT,$$

d. h. wir gelangen gerade zu jenem unerwünschten Resultat, welches H. Cassel in meinen Berechnungen sehen will (seine Erwiderung I), während doch nach meinen Ergebnissen

$$Q = SRT\Gamma = \text{const} \cdot RT\Gamma$$

ist[2]).

Aus den angeführten Erläuterungen geht deutlich hervor, daß sämtliche Erwiderungen des Herrn H. Cassel fehlerhaft sind und auf vollkommenem Mißverständnis beruhen, das sich jedoch vielleicht durch die natürliche Kürze meiner vorläufigen Mitteilung rechtfertigen läßt.

1) Formel (6), Physik. Zeitschr. **26**, 498, 1925.
2) S bezeichnet, wie schon früher gesagt, eine konstante Oberfläche, welche der genommenen Gewichtsmenge eines Absorbens entspricht. S_1 bezeichnet die Oberfläche von 1 g Kohle.

Zusammenfassung.

Das Grundresultat vorliegender Untersuchung besteht darin, daß sich die Adsorptionswärme in Abhängigkeit vom Druck des umgebenden Gases nach demselben Gesetze, wie auch die Oberflächenspannung oberflächenaktiver Lösungen mit der Konzentration ändert, indem es als vollkommen natürliche, ebenso statthafte Verallgemeinerung, wie auch die Übertragung der Gesetze der Gasadsorption auf die Erscheinungen des Gibbs-Effekts (Langmuir) erscheint. Dieses Resultat hat schon im Augenblick eine ganze Reihe neuer theoretischer Daten gebracht und eröffnet für die Zukunft neue theoretische Möglichkeiten.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, Miusskaja 3.

(Eingegangen 7. Juli 1926.)

Eine neue Metallröntgenröhre.

Von H. Ott.

Die im folgenden beschriebene Glühkathoden-Metallröntgenröhre ermöglicht ein Auswechseln der Glühkathode, sowie der Antikathode und des Fensters in kürzester Zeit ohne Verwendung von Kittmaterial; sie soll damit dem immer mehr zutage tretenden Bedürfnis der Strukturanalyse nach weitgehender Variation des Antikathodenmaterials (etwa von *Ti* bis *Ag*) Rechnung tragen. Mit den bekannten Modellen Siegbahnscher Konstruktion, aus denen sie hervorgegangen ist, hat sie den Vorzug der hohen Belastbarkeit und des geringen Abstandes Fenster—Brennfleck gemein.

I. Anordnung der Einzelteile.

Diese Röhre (Fig. 1) ist, wie schon erwähnt, eine Glühkathodenröhre[1]). Röhrenkörper (*A*) und Antikathode (*B*) sind geerdet und zwecks intensiver Kühlung mit direktem Anschluß an die Wasserleitung versehen, die Glühkathode (*C*) ist isoliert eingeführt und bedarf im allgemeinen keiner besonderen Kühlung. Der Röhrenkörper ist aus einem Stück gearbeitet.

Fig. 2 zeigt schematisch die Anordnung von Glühkathode, Antikathode und Fenster, welche gegenüber der üblichen Anordnung eine Reihe von Vorteilen mit sich bringt:

1. Die Hochspannung führenden Teile (Glühkathode) besitzen genügenden Abstand von der

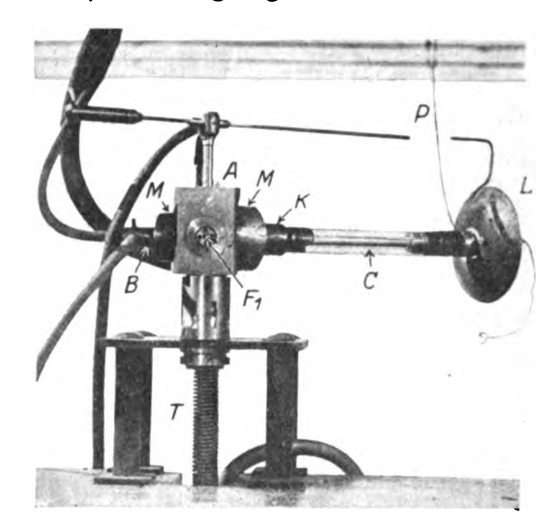


Fig. 1. Die Röhre in betriebsfertigem Zustand.

spektroskopischen Apparatur, so daß eine gefahrlose Justierung der letzteren auch während des Betriebes möglich ist.

2. Die Antikathode ist senkrecht zu ihrer Achse abgeschnitten und infolgedessen leicht zu bearbeiten. Die senkrechte Stellung der Vorderfläche erlaubt überdies in Verbindung mit der

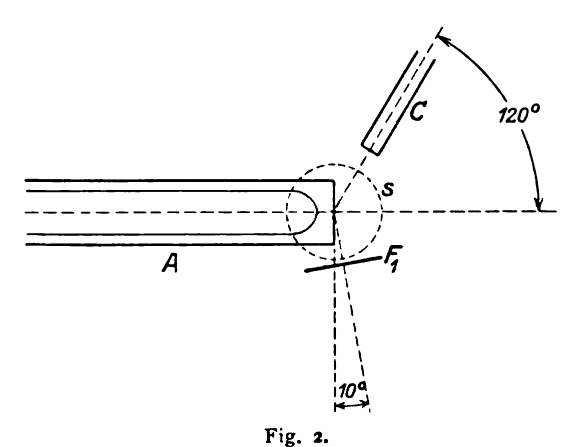


Fig. 2.

angebrachten kittungslosen Dichtung ein Drehen der Antikathode um ihre Achse, so daß bei exzentrischem Brennfleck eine gleichmäßige Abnutzung der Vorderfläche erzielt und tiefere Kraterbildung verhindert wird.

3. Der Abstand Fenster—Brennfleck ließ sich bis auf 12 mm herabdrücken. Zwischen Fenster und Brennfleck kann nötigenfalls in wesentlich kürzerer Entfernung vom Brennfleck ein Spalt eingeschoben werden.

1) Das Mißtrauen, das noch vielfach den Glühkathodenröhren bezüglich der Strukturanalyse entgegengebracht wird, können wir nicht teilen, da der (allerdings unvermeidbare) Wolframbelag der Antikathode nur bei Debyeaufnahmen stört. Die Erfahrungen der letzten Jahre zeigen aber zur Genüge, welche Unsicherheit überhaupt bei Strukturermittlungen besteht, die lediglich auf Debyeaufnahmen gegründet sind.



Im Interesse eines Dauerbetriebes geschieht die Strahlenabnahme durch das Fenster nicht völlig tangential zur Antikathodenvorderfläche, sondern unter einem kleinen Winkel dazu (10^0). Denn die große Strahlungsdichte, die angeblich bei völlig tangentialer Abnahme erreicht wird, ist meist nur theoretisch vorhanden, da die geringste Kraterbildung empfindlich stört.

Die Saugleitung zur Pumpe ist von unten her eingeführt. Diametral zum Saugstollen ist ein zweites Fenster angebracht, durch welches Röntgenstrahlung nach oben austritt.

II. Auswechseln und Erneuern der Einzelteile.

Antikathode, Glühkathode, Saugleitung und die beiden Fenster sind kittungslos in die Röhre eingeführt unter Verwendung einer zum D.R.P. angemeldeten Hochvakuumdichtung, deren Idee von Institutsmechaniker Herrn R. Selmayr stammt. Diese Art der Dichtung hat sich bis jetzt als völlig betriebssicher erwiesen. Das Auswechseln der Glühkathode, Antikathode usw. nimmt nur wenige Minuten in Anspruch.

Die Röhre ist auf einem eisernen Fuß festgeschraubt und braucht beim Auswechseln der Glühkathode usw. nicht von der Pumpe abgenommen werden, da sich die Einzelteile bequem einführen und mit besonderen Schlüsseln festdichten lassen. Die Saugleitung zur Pumpe besteht aus einem elastischen Tombakrohr, von 16 mm lichter Weite. Als Hochvakuumpumpe wird zweckmäßig die mittlere oder kleine Gaedesche Stahlpumpe mit Stahlschliff[1]) verwandt.

Die isolierte Glühkathode wird von einem Glas- bzw. Porzellanzylinder getragen, welcher an der Röhrenseite in eine Metallfassung (K) eingekittet ist; die Dichtung erfolgt zwischen dieser Fassung und dem Röhrenkörper, so daß der Glaszylinder völlig vor Spannungen geschützt ist. Am anderen Ende des Glaszylinders ist die Stromdurchführung (Hochspannung und Heizstrom) eingekittet. Die Kittstelle wird durch einen übergeschobenen Kühlfächer (L) vor dem Erweichen geschützt. Eine besondere Kühlung des Fächers ist im allgemeinen nicht nötig; bei stundenlangem Betrieb genügt es auf alle Fälle, den Fächer mit einem kleinen Tischventilator anzublasen.

Die genannten beiden Kittstellen werden beim Auswechseln des Glühdrahtes nicht geöffnet. Sie dienen nur zur leichten Erneuerung des Glas- (Porzellan-) Zylinders, wenn derselbe zerbrochen oder durchschlagen sein sollte, was nach den bisherigen Erfahrungen äußerst selten vorkommt und meist auf Unvorsichtigkeit zurückzuführen ist. Namentlich Porzellanzylinder zeigen eine außerordentliche Betriebsicherheit und Lebensdauer, um derentwillen man leicht den versperrten Blick ins Innere der Röhre in Kauf nehmen kann. Die Erfahrungen mit Glaszylindern sind weniger günstig; ihre Durchschlagsfestigkeit ist sehr häufig durch fast mikroskopisch kleine Kanäle herabgesetzt, welche von ausgezogenen Schlieren herrühren und zuweilen sogar Luft ins Innere der Röhre treten lassen.

1) Eventuell unter Zwischenschaltung eines von Leybold beziehbaren Glasgefäßes zur Kühlung mit flüssiger Luft (Quecksilberfalle). Eine Überschlagsrechnung ergibt eine Saugleistung am Röhrenkörper (Saugstollen S) von ca. 1 l sec bei Verwendung der großen und mittleren Stahlpumpe, 0.8 l sec bei Verwendung der kleinen Stahlpumpe.

Es sind zur Zeit Versuche im Gange, die beiden erwähnten letzten Kittstellen durch Verwendung von Einschmelzglas zu beseitigen. Ob dies allerdings einen wesentlichen Vorteil bringt, muß abgewartet werden. Jedenfalls sind die eingeschmolzenen Gläser weniger bruchsicher, als das z. Z. verwendete Jenaer Geräteglas und auch im Ersatz bedeutend teurer.

Eine verstellbare Parallelfunkenstrecke (P), die während des Betriebs von der geerdeten Seite aus bedient werden kann, soll die Röhre vor Überspannung schützen (z. B. beim Durchbrennen des Glühdrahtes).

III. Lebensdauer der Glühspiralen; Belastbarkeit.

Ohne Kühlung mit flüssiger Luft (vgl. Anm. 2) ist die Lebensdauer der Glühspiralen im Durchschnitt etwa 10—12 Stunden bei maximaler Belastung (4—5 A.), Kühlung mit flüssiger Luft erhöht zwar die Lebensdauer erheblich, ist jedoch vom wirtschaftlichen Standpunkt hinsichtlich der billigen Wolframspiralen nicht rationell.

Die maximale Röhrenspannung, d. h. die Spannung, bei der die Röhre noch ruhig ohne Flackern arbeitet, beträgt ohne Kühlung mit flüssiger Luft etwa 60 kV. Gleichspannung (Hullsche Schaltung), mit Kühlung etwa 70 bis 80 kV. Diese Spannungen reichen für die Zwecke der Strukturanalyse völlig aus. Die Stromstärke kann im Dauerbetrieb auf 70 bis 100 Milliamp. bei 50 kV. gesteigert werden. Jedoch ist man damit an die Grenze dessen gekommen, was das Antikathodenmaterial verträgt.

Zum Schlusse danke ich dem Werkmeister des Instituts, Herrn Karl Selmayr, für die Durchführung des konstruktiven Teils[1]).

1) Die Röhre kann von Herrn Selmayr (zum Preise von 400 M.) bezogen werden.

München, Institut für theoretische Physik der Universität, Juli 1926.

(Eingegangen 28. Juli 1926.)



ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Grundlagen der Wellenmechanik.

Von Ludwig Flamm.

Inhalt: Einleitung. § 1. Die Variationsprinzipe der Dynamik. § 2. Die Wellenprinzipe der Mechanik. § 3. Phasenwellen und Quantentheorie. § 4. Weiterer Ausbau der Wellenmechanik. Schlußbemerkungen und Zusammenfassung.

Einleitung.

Daß die Quantentheorie in der ihr von N. Bohr und A. Sommerfeld gegebenen Gestalt trotz anfänglicher kolossaler Erfolge nicht für alle Quantenerscheinungen tauglich ist, wurde in den letzten Jahren wiederholt ausgesprochen, zuletzt wieder von N. Bohr[1]) selber. Man hat zur Behebung der Schwierigkeiten schon einen Weg beschreiten zu müssen geglaubt, der eine radikale Abkehr von der bisherigen Methode der Physik bedeutet und in M. Borns „Probleme der Atomdynamik"[2]) zusammenfassend beschrieben ist, nämlich die Schaffung einer „wahren Diskontinuumstheorie". Hier sollen die Grundlagen von Bestrebungen entwickelt werden, welche gerade das Gegenteil bezwecken, nämlich eine direkte Einfügung der Quantentheorie in die Methoden der klassischen Physik. Der Grundstein hierzu wurde von Louis de Broglie in seinen Thèses[3]) gelegt, den weiteren ungemein erfolgreichen Ausbau verdankt man E. Schrödingers „Quantisierung als Eigenwertproblem"[4]). Auf Wellenvorstellungen wird hierbei wieder zurückgegriffen, welche Hamilton seinerzeit mit großem Erfolg zum Ausbau der klassischen Dynamik herangezogen hat[5]), die aber später in der Regel keine Beachtung mehr fanden. Gerade diese Wellenvorstellungen scheinen aber berufen zu sein, die rätselhaften Quantenerscheinungen zum ersten Male unserem Verständnisse näher zu rücken.

1) Atomtheorie und Mechanik. Naturwissenschaften **14**, 1, 1926. Siehe auch den Schlußteil von M. Planck, Physikalische Gesetzlichkeit im Lichte neuerer Forschung. Naturwissenschaften **14**, 257, 1926.

2) Berlin 1926. Zur ersten Orientierung: A. Landé, Neue Wege der Quantentheorie. Naturwissenschaften **14**. 455, 1926.

3) Masson et Cie., Paris 1924. Siehe auch Ann. de Physique (10) **3**, 22, 1925.

4) Grundgedanken insbesondere in der 2. Mitteilung. Ann. d. Phys. (4) **79**, 489, 1926.

5) Whittaker, Analytische Dynamik der Punkte und starren Körper. Deutsch von F. u. K. Mittelsten-Scheid, S. 306. Berlin 1924.

§ 1. Die Variationsprinzipe der Dynamik.

Die Bewegung eines Massenpartikels in einem statischen Potentialkraftfeld soll der Einfachheit halber allen Betrachtungen zugrunde gelegt werden. Es mögen aber die allgemeinen Betrachtungen von vornherein in der dem speziellen Relativitätsprinzip genügenden Gestalt durchgeführt werden, da der Übergang zu den Formeln der Newtonschen Mechanik jederzeit einfach vollzogen werden kann. Bei einer Geschwindigkeit

$$\mathfrak{v} = \frac{d\mathfrak{r}}{dt}$$

hat das Partikel die Masse

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}$$

und den Impuls

$$\mathfrak{G} = m\mathfrak{v}.$$

Das Grundgesetz der Dynamik schreibt sich unter den gemachten Voraussetzungen in der einfachen Gestalt

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt} = -\operatorname{grad} V(x, y, z).$$

Die Wellenvorstellungen Hamiltons gründen sich auf die Variationsprinzipe der Dynamik. Diese basieren auf der Variationsformel

$$\delta\int \mathfrak{G}\, d\mathfrak{r} = \int_A^{A'} (\delta\mathfrak{G}\cdot d\mathfrak{r} + \mathfrak{G}\cdot d\delta\mathfrak{r}) =$$

$$= \left|\mathfrak{G}\,\delta\mathfrak{r}\right|_A^{A'} + \int_A^{A'} (\delta\mathfrak{G}\cdot d\mathfrak{r} - d\mathfrak{G}\cdot\delta\mathfrak{r}),$$

welche den Unterschied von

$$\int \mathfrak{G}\, d\mathfrak{r}$$

für die beiden einschließlich der Grenzen unendlich wenig verschiedenen Integrationswege AA' und BB' der Fig. 1 darstellt.

In dem besonderen Falle, daß das Ausgangsintegral zwischen den Grenzen AA' über eine der dynamischen Grundgleichung genügende Partikelbahn erstreckt wird, reduziert sich die Variationsformel auf eine einfachere Gestalt. Gibt man nämlich der Gesamtenergie

$$W = mc^2 + V$$

zufolge der Formel

$$m = m_0 \sqrt{1 + \frac{\mathfrak{G}^2}{m_0^2 c^2}},$$

welche durch Elimination von $\mathfrak{v}$ aus den Ausdrücken für m und $\mathfrak{G}$ gewonnen wird, die Gestalt

$$W = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{\mathfrak{G}^2}{m_0^2 c^2}} + V,$$

so folgert man

$$\delta W = \frac{\mathfrak{G}\,\delta\mathfrak{G}}{m_0 \sqrt{1 + \frac{\mathfrak{G}^2}{m_0^2 c^2}}} + \operatorname{grad} V \delta\mathfrak{r},$$

oder einfacher

$$\delta W = \mathfrak{v}\,\delta\mathfrak{G} + \operatorname{grad} V \delta\mathfrak{r}.$$

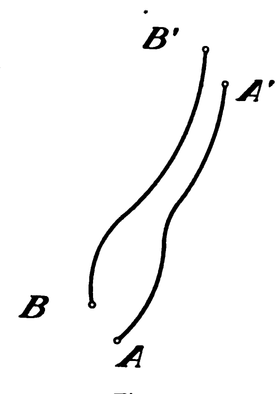


Fig. 1.

Für eine vom Partikel durchlaufene Bahn gilt nach den Gesetzen der Dynamik

$$\mathfrak{v} = \frac{d\mathfrak{r}}{dt}, \quad \operatorname{grad} V = -\frac{d\mathfrak{G}}{dt}$$

und man folgert in diesem Falle

$$\delta W dt = \delta\mathfrak{G} \cdot d\mathfrak{r} - d\mathfrak{G} \cdot \delta\mathfrak{r}$$

und weiter

$$\int_A^{A'} (\delta\mathfrak{G} \cdot d\mathfrak{r} - d\mathfrak{G} \cdot \delta\mathfrak{r}) = \int_t^{t'} \delta W dt,$$

wobei t und t' die Zeiten bedeuten, zu denen beim Durchlaufen der Bahn die Punkte A bzw. A' vom Partikel passiert werden. Es werde ferner einfach geschrieben

$$|\mathfrak{G} d\mathfrak{r}|_A^{A'} = \mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r},$$

indem von nun ab $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{G}'$ die Werte des Impulses in den Punkten A bzw. A' bedeuten, $\delta\mathfrak{r}$ die Verschiebung des Punktes A nach B und $\delta\mathfrak{r}'$ die des Punktes A' nach B' in Fig. 1. Auf diese Weise nimmt die Variationsformel die Gestalt an

$$\delta \int_A^{A'} \mathfrak{G} d\mathfrak{r} = \mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r} + \int_t^{t'} \delta W dt, \quad (1)$$

die also nur für den Fall einer allerdings ganz beliebigen Abänderung einer dynamisch möglichen Anfangsbahn gültig ist.

Unter der Voraussetzung

$$\delta\mathfrak{r} = 0, \quad \delta\mathfrak{r}' = 0, \quad \delta W = 0$$

nimmt die Variationsformel die besonders einfache Gestalt an

$$\delta \int_A^{A'} \mathfrak{G} d\mathfrak{r} = 0.$$

Diese Bedingungsgleichung besagt, daß die Bewegung eines Massenpartikels dadurch ausgezeichnet ist, daß die als Wirkung bezeichnete Größe

$$\int_A^{A'} \mathfrak{G} d\mathfrak{r}$$

einen Extremwert besitzt unter den denkbaren Bahnen zwischen den gleichen Anfangs- und Endpunkten A und A' und nur für solche Werte von $\mathfrak{G}$, welche auf ein und denselben Wert der Gesamtenergie W führen. Dies ist die Aussage des Prinzipes der kleinsten Wirkung von Maupertuis, des ältesten Variationsprinzipes der Dynamik. Substituiert man in dem Integral

$$d\mathfrak{r} = \mathfrak{v} dt,$$

so schreibt sich das Prinzip der kleinsten Wirkung auch in der Gestalt

$$\delta \int_t^{t'} (\mathfrak{G}\mathfrak{v}) dt = 0.$$

In der Newtonschen Mechanik und nur in dieser läßt sich diese Variationsformel noch weiter vereinfachen, indem man für den Integranden die doppelte lebendige Kraft schreiben kann und nachher den Faktor 2 wegkürzt. Nach dem speziellen Relativitätsprinzip besteht diese Beziehung nicht mehr und man muß das Prinzip der kleinsten Wirkung in der angeschriebenen Gestalt belassen. Auch hier sind wie oben Ausgangspunkt A und Endpunkt A' der Bahn sowie die Gesamtenergie W bei der Variation festzuhalten, während Ausgangszeit t und Endzeit t' sich dabei ändern dürfen. Wie man sieht, ist die zuerst angeschriebene Gestalt des Prinzipes der kleinsten Wirkung die theoretisch einfachere.

Auch in der allgemeineren Variationsformel (1) läßt sich bereits die eben durchgeführte

Umformung des Wirkungsintegrals vornehmen. So erhält man

$$\delta\int_t^{t'}(\mathfrak{G}\mathfrak{v})\,dt = \mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r} + \int_t^{t'}\delta W dt. \quad (1')$$

Das letzte Integral läßt sich umformen in

$$\int_t^{t'}\delta W dt = \delta\int_t^{t'} W dt - W\delta(t'-t),$$

indem man beachtet, daß für die Anfangsbahn der Energiesatz

$$W = \text{Const.}$$

gültig ist. Demzufolge läßt sich die Variationsformel (1') umformen in

$$\delta\int_t^{t'} L dt = \mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r} - W\delta(t'-t), \quad (2)$$

worin

$$L = \mathfrak{G}\mathfrak{v} - W$$

bedeutet und als Lagrangesche Funktion bezeichnet wird. In der Newtonschen Mechanik reduziert sich dieser Ausdruck, wie man unmittelbar erkennt, auf die Differenz von lebendiger Kraft und potentieller Energie. Nach dem speziellen Relativitätsprinzip findet man aber

$$L = m\mathfrak{v}^2 - mc^2 - V = \\ = -mc^2\left(1-\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}\right) - V = \\ = -m_0c^2\sqrt{1-\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}} - V.$$

Unter der Voraussetzung

$$\delta\mathfrak{r} = 0, \quad \delta\mathfrak{r}' = 0, \quad \delta(t'-t) = 0$$

erhält man aus (2) die einfache Variationsformel

$$\delta\int_t^{t'} L dt = 0.$$

Dies ist das Hamiltonsche Prinzip, welches besagt, daß unter allen denkbaren Bahnen zwischen dem gleichen Ausgangspunkt A und dem gleichen Endpunkt A', welche im gleichen Zeitintervall $t'-t$ durchlaufen werden, die tatsächlich stattfindende Bewegung das Integral

$$\int_t^{t'} L dt$$

zu einem Extremum macht. Dieses Variationsprinzip ändert seine Gestalt nicht, wenn man die Lagrangesche Funktion um eine beliebige Konstante vermehrt, z. B. um m_0c^2, so daß man erhält

$$L = m_0c^2\left(1-\sqrt{1-\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}\right) - V.$$

In dieser Form liefert der Ausdruck als asymptotische Formel für kleine $\mathfrak{v}$ gerade den klassischen Wert.

§ 2. Die Wellenprinzipe der Mechanik.

Das Prinzip der kleinsten Wirkung wurde von Maupertuis zur Zeit der Korpuskulartheorie des Lichtes aufgestellt, und zwar auf der Suche nach einem mechanischen Analogon des Fermatschen Prinzipes der Optik. Dieses besagt, daß der Weg des Lichtstrahles durch

$$\delta\int_A^{A'}\frac{ds}{u} = 0$$

bestimmt ist, worin

$$u = u(x, y, z)$$

die Lichtgeschwindigkeit bedeutet und die Grenzpunkte A und A' des Integrals bei der Variation festzuhalten sind. Der Extremwert des auftretenden Integrales ist bloß Funktion der Grenzen und bestimmt demnach eine Funktion

$$\int_{A(x,y,z)}^{A'(x',y',z')}\frac{ds}{u} = V(x, y, z, x', y', z'),$$

die sogenannte Hamiltonsche charakteristische Funktion des betreffenden, im allgemeinen inhomogenen optischen Mediums. Für das Extremum des auftretenden Integrals findet man andererseits auch

$$\int_A^{A'}\frac{ds}{u} = t' - t,$$

d. i. das Zeitintervall, welches das Licht zur Ausbreitung von A nach A' benötigt. Beide Beziehungen zusammen liefern die Gleichung

$$V(x, y, z, x', y', z') = t' - t.$$

Diese stellt offenbar nichts anderes als die Huyghensschen Elementarwellen für irgendeinen festen Erregungspunkt mit den Koordinaten x, y, z dar. Das Fermatsche Prinzip leitet so ohne weiteres auf die Wellentheorie des Lichtes über.

Analog definiert das Prinzip der kleinsten Wirkung durch den Extremwert des in der erst angeschriebenen Form auftretenden Integrales eine Funktion

$$\int_{A(x,y,z)}^{A'(x',y',z')}\mathfrak{G}\,d\mathfrak{r} = S(x, y, z, x', y', z', W).$$

Das Besondere in diesem Falle ist eine Abhängigkeit auch von W. Führt man beim auf-

tretenden Integralextremwert wieder die Umformung durch

$$\int_A^{A'} \mathfrak{G}\, d\mathfrak{r} = \int_t^{t'} (\mathfrak{G}\mathfrak{v})\, dt,$$

wobei in diesem Falle t und t' die Zeitpunkte bedeuten, in welchen die Punkte A bzw. A' bei der tatsächlichen Bewegung des Massenpartikels passiert werden, so folgert man die Gleichung

$$S(x, y, z, x', y', z', W) = \int_t^{t'} (\mathfrak{G}\mathfrak{v})\, dt. \quad (3)$$

Auch hier nimmt die rechte Seite zu mit wachsendem Abstand der Punkte A und A' und damit gleichzeitig das Zeitintervall $t' - t$, so daß auch Gleichung (3) als die von Elementarwellen gedeutet werden kann.

Die Analogie mit dem optischen Fall läßt sich aber noch enger ziehen. Nach (1) findet man nämlich weiter

$$\delta S = \mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r} + \delta W(t' - t), \quad (3')$$

indem man beachtet, daß beim Übergang auf ein benachbartes Integralextrem δW als konstant zu betrachten ist. Andererseits liefert die linke Seite von (3) direkt durch Differentiieren

$$\delta S = \operatorname{grad}' S\, \delta\mathfrak{r}' + \operatorname{grad} S\, \delta\mathfrak{r} + \frac{\partial S}{\partial W}\delta W.$$

Da die Differentiale $\delta\mathfrak{r}'$, $\delta\mathfrak{r}$ und δW beliebig und voneinander unabhängig sind, folgt durch Vergleich mit (3') notwendig

$$\operatorname{grad}' S = \mathfrak{G}', \quad \operatorname{grad} S = -\mathfrak{G}$$

und

$$\frac{\partial S}{\partial W} = t' - t. \quad (4)$$

Die linke Seite der letzten Gleichung stellt wieder eine Funktion von x, y, z, x', y', z' und W dar, so daß man in (4) die Gleichung von Elementarwellen in genau derselben Gestalt vor sich hat, wie sie aus dem Fermatschen Prinzip hergeleitet wurde.

Auch das Hamiltonsche Prinzip

$$\delta \int_t^{t'} L\, dt = 0$$

definiert durch den Extremwert des Integrales zwischen festen Punkten und festen Zeiten eine Funktion

$$S^*(x, y, z, x', y', z', t' - t) = \int_t^{t'} L\, dt. \quad (5)$$

Daraus und aus Relation (2) folgert man

$$\delta S^* = \mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r} - W\delta(t' - t). \quad (5')$$

Analog wie zuvor folgt daraus

$$\operatorname{grad}' S^* = \mathfrak{G}', \quad \operatorname{grad} S^* = -\mathfrak{G}$$

und

$$\frac{\partial S^*}{\partial(t' - t)} = -W. \quad (6)$$

Auch die Gleichungen (5) und (6) lassen sich als die von Elementarwellen deuten. Nun folgt aber aus (3) und (5)

$$S - S^* = \int_t^{t'} (\mathfrak{G}\mathfrak{v} - L)\, dt = W(t' - t).$$

Dies läßt sich auch schreiben

$$S^* = S - W(t' - t). \quad (7)$$

Diese Beziehung liefert für irgend 2 Punkte A und A' die funktionelle Abhängigkeit zwischen W und $t' - t$.

Es sollen zunächst die Gleichungen (3) und (3') auf unendlich kleine Elementarwellen angewendet werden. Das Zeitintervall

$$t' - t = \tau$$

ist als unendlich klein zu betrachten. Für A' und A gelten dann die einfachen Beziehungen

$$\mathfrak{r}' = \mathfrak{r} + \mathfrak{v}\tau$$

$$\mathfrak{G}' = \mathfrak{G} + \frac{d\mathfrak{G}}{dt}\tau$$

$$\delta\mathfrak{r}' = \delta\mathfrak{r} + \delta\mathfrak{v}\cdot\tau + \mathfrak{v}\delta\tau$$

und weiter

$$\mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r} = \left(\frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\mathfrak{r} + \mathfrak{G}\delta\mathfrak{v}\right)\tau + (\mathfrak{G}\mathfrak{v})\delta\tau.$$

Somit schreibt sich Gleichung (3')

$$\delta S = \left(\delta W + \frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\mathfrak{r} + \mathfrak{G}\delta\mathfrak{v}\right)\tau + (\mathfrak{G}\mathfrak{v})\delta\tau.$$

Andererseits schreibt sich Gleichung (3)

$$S = (\mathfrak{G}\mathfrak{v})\tau$$

und daraus folgt

$$\delta S = (\mathfrak{v}\delta\mathfrak{G} + \mathfrak{G}\delta\mathfrak{v})\tau + (\mathfrak{G}\mathfrak{v})\delta\tau.$$

Aus der Identifizierung beider für δS erhaltenen Ausdrücke erhält man

$$\delta W = \mathfrak{v}\delta\mathfrak{G} - \frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\mathfrak{r}.$$

In generalisierten Koordinaten schreibt man

$$\mathfrak{v}\delta\mathfrak{G} = \sum \dot{q}_i \delta p_i,$$

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\mathfrak{r} = \sum \dot{p}_i \delta q_i$$

und erhält

$$\delta W = \sum \dot{q}_i \delta p_i - \sum \dot{p}_i \delta q_i = \delta H,$$

wobei

$$H(p_1, p_2, p_3, q_1, q_2, q_3) = W$$

die Hamiltonsche Funktion bedeutet. Aus dem für das vollständige Differential δH erhaltenen Ausdruck folgt notwendig

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

Es stellt dies aber nichts anderes dar als die Hamiltonschen kanonischen Grundgleichungen der Dynamik. Man wird auf sie durch eine Wellentheorie der Mechanik mit Notwendigkeit geführt und daher kommt es, daß sie die Gestalt einer infinitesimalen Berührungstransformation[1]) haben.

Auf die gleiche Weise sollen auch die Gleichungen (5) und (5') auf unendlich kleine Elementarwellen angewendet werden. Zunächst schreibt sich (5')

$$\delta S^* = \left(\frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\mathfrak{r} + \mathfrak{G}\delta\mathfrak{v}\right)\tau + (\mathfrak{G}\mathfrak{v} - W)\delta\tau.$$

Aus (5)

$$S^* = L\tau$$

findet man

$$\delta S^* = \delta L \cdot \tau + L \cdot \delta\tau.$$

Unter Beachtung der Formel

$$L = \mathfrak{G}\mathfrak{v} - W$$

folgt aus der Identifizierung der beiden Ausdrücke für δS^* die Beziehung

$$\delta L = \frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\mathfrak{r} + \mathfrak{G}\delta\mathfrak{v}.$$

In generalisierten Koordinaten hat man wieder zu setzen

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\mathfrak{r} = \Sigma \dot{p}_i \delta q_i$$

und

$$\mathfrak{G}\delta\mathfrak{v} = \Sigma p_i \delta \dot{q}_i.$$

Die Formel für das vollständige Differential schreibt sich dann

$$\delta L = \Sigma \dot{p}_i \delta q_i + \Sigma p_i \delta \dot{q}_i,$$

woraus mit Notwendigkeit folgt

$$\dot{p}_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}, \quad p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}.$$

Man kann das System auch zusammenziehen zu Gleichungen von der Gestalt

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0.$$

Es sind dies die Lagrangeschen Grundgleichungen 2. Art der Dynamik, welche gewöhnlich als Extremalbedingungen des Hamiltonschen Prinzipes abgeleitet werden, die sich aber gleichfalls aus einer Wellentheorie der Mechanik ergeben.

1) Whittaker l. c., S. 323.

Eine ganz eigenartige Deutung läßt sich der Wellengleichung (4) geben. Man geht aus von der Betrachtung der Wellenbewegung, die man erhält, wenn man die linke Seite von (5) gleich einer beliebig wählbaren Konstanten setzt, also

$$S^*(x, y, z, x', y', z', t' - t) = \text{Const.}$$

Wenn diese Wellenflächen entgegen den bisher betrachteten auch nicht mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Massenpartikel fortschreiten, so geben sie doch zufolge der früher bewiesenen Relation

$$\mathfrak{G}' = \text{grad}' S^*$$

den Impuls des Massenpartikels an jeder Stelle A' richtig wieder. Zufolge der Beziehung (7) ist die Wellenbewegung auch durch die Gleichung

$$S - W(t' - t) = \text{Const.}$$

dargestellt. Die Phase der Wellenbewegung ist also von dem Bau

$$\Phi = S - Wt' - \Theta,$$

wobei Θ für eine bestimmte Wellenfläche einen konstanten Wert hat. Bei gegebenen A und A' werden die Wellen aber auch noch mit W variieren, so daß eine beliebige, von der Wellenausbreitung getragene Fortpflanzung durch eine Spektralformel gegeben sein wird

$$\Psi = \int a(x, y, z, x', y', z', W) \sin\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right) dW,$$

wobei h eine Konstante von der gleichen Dimension wie S bedeutet. Auch Θ hat diese Dimension und im allgemeinen ist vorauszusetzen

$$\Theta = \Theta(W).$$

Die Integration ist bei festgehaltenem A, A' und t' auszuführen. Unter denselben Nebenbedingungen liefert die Differentiation von Φ

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial W} dW,$$

so daß sich das Integral auch schreiben läßt

$$\Psi = \int a \frac{\sin\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right)}{\frac{\partial \Phi}{\partial W}} d\Phi.$$

Im Speziellen werde nun vorausgesetzt, daß die behandelte Erscheinung nur einen sehr schmalen Spektralbereich umfassen soll, die Amplitude a nur zwischen den engen Grenzen W bis $W + \Delta W$ des Energieparameters merklich von Null verschieden sei. Dem entsprechen die Grenzen Φ bis Φ' mit der Beziehung

$$\Phi' = \Phi + \frac{\partial \Phi}{\partial W} \Delta W.$$

Im Integranden kann der sin als die einzige im Integrationsbereich rasch veränderliche Funktion vorausgesetzt werden. Dann läßt sich mit großer Annäherung schreiben

$$\Psi = \frac{\bar{a}}{\frac{\overline{\partial \Phi}}{\partial W}} \int_{\Phi}^{\Phi'} \sin\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right) d\Phi.$$

Das auftretende Integral gibt ausgewertet

$$\left| -\frac{\cos\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right)}{\frac{2\pi}{h}} \right|_{\Phi}^{\Phi'} = \frac{2\sin\left(\frac{2\pi}{h}\frac{\Phi'-\Phi}{2}\right)\sin\left(\frac{2\pi}{h}\frac{\Phi'+\Phi}{2}\right)}{\frac{2\pi}{h}}.$$

Nach dem obigen hat man einzuführen

$$\Phi' - \Phi = \frac{\overline{\partial \Phi}}{\partial W} \Delta W,$$

ferner wird man mit hinreichender Näherung setzen können

$$\frac{\Phi' + \Phi}{2} = \bar{\Phi},$$

so daß man als Resultat der Rechnung schreiben kann

$$\Psi = \bar{a}\frac{\sin\left(\frac{\pi}{h}\frac{\overline{\partial \Phi}}{\partial W}\Delta W\right)}{\frac{\pi}{h}\frac{\overline{\partial \Phi}}{\partial W}} \sin\left(\frac{2\pi}{h}\bar{\Phi}\right).$$

Es genügt also, zu bemerken, daß für alle auftretenden Funktionen ein mittlerer Wert im Spektralgebiet zu nehmen ist; dann kann man alle die Querstriche in Hinkunft weglassen. Wir schreiben die erhaltene Formel nunmehr in der Gestalt

$$\Psi = P\sin\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right), \quad P = a\frac{\sin\left(\frac{\pi}{h}\frac{\partial \Phi}{\partial W}\Delta W\right)}{\frac{\pi}{h}\frac{\partial \Phi}{\partial W}}.$$

Das Resultat besagt, daß die ursprüngliche Trägerwelle

$$\psi = a\sin\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right)$$

moduliert ist. Dieser Effekt kommt durch Interferenz aller in dem engen Spektralbereich enthaltenen Wellen von verschiedenem Energieparameter W, der sogenannten Wellengruppe, zustande.

Es hat nun P als Funktion von

$$\frac{\partial \Phi}{\partial W}$$

ein Maximum

$$P = a\Delta W \quad \text{für} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial W} = 0.$$

Symmetrisch dazu treten Nullstellen auf

$$P = 0 \ \text{für} \ \frac{\partial \Phi}{\partial W}\Delta W = nh, \ n = 1, 2, 3, \cdots.$$

Eine abnehmende Reihe von Extremalwerten vom Betrage

$$|P| = \frac{a\Delta W}{(2n+1)\frac{\pi}{2}} \quad \text{für} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial W}\Delta W = (2n+1)\frac{h}{2}$$

ist weiter zu verzeichnen. Die Verhältnisse entsprechen vollkommen denen der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen hinter einem engen Spalt. In Fig. 2 sind die durch die Formel gegebenen Werte von Ψ graphisch zur Darstellung gebracht.

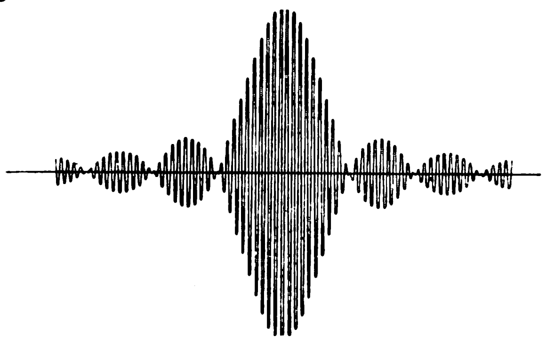


Fig. 2.

Die Gleichung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial W} = \text{Const}$$

bestimmt somit das Fortschreiten der Modulation. Deren Ausbreitungsgeschwindigkeit wird als die Gruppengeschwindigkeit bezeichnet, im Gegensatz zu der durch die Gleichung

$$\Phi = \text{Const}$$

bestimmten Ausbreitungsgeschwindigkeit der Trägerwelle, welche als Phasengeschwindigkeit bezeichnet wird. Man erkennt also, daß die Gruppengeschwindigkeit im allgemeinen von der Phasengeschwindigkeit verschieden sein wird. Nachdem die Energiedichte von Wellen dem Quadrat der Amplitude proportional zu sein pflegt, stellt die Gruppengeschwindigkeit offenbar die Ausbreitungsgeschwindigkeit der von den Wellen getragenen Energie dar. Insbesondere die Gleichung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial W} = 0 \quad .$$

stellt die Bewegung des Energiemaximums dar. Für Φ seinen Wert eingesetzt, schreibt sich die Gleichung

$$\frac{\partial S}{\partial W} - t' - \frac{d\Theta}{dW} = 0.$$

Man kann setzen

$$\frac{d\Theta}{dW} = -t$$

und erhält die Beziehung

$$\frac{\partial S}{\partial W} = t' - t,$$

also genau die Gleichung (4). Wir sind durch die Relativitätstheorie bereits daran gewöhnt, einen Massenpunkt als Energieknoten aufzufassen. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet erscheint die Beschreibung der Bewegung des Massenpunktes durch eine Wellengruppe als etwas ganz Natürliches.

Gleichung (6) stimmt mit (4) überein, wie sich zeigen läßt. Man erhält nämlich aus Gleichung (7) durch Differentiation nach $t' - t$

$$\frac{\partial S^*}{\partial(t'-t)} = \frac{\partial S}{\partial W}\frac{\partial W}{\partial(t'-t)} - (t'-t)\frac{\partial W}{\partial(t'-t)} - W$$

oder anders geschrieben

$$\frac{\partial S^*}{\partial(t'-t)} + W = \left[\frac{\partial S}{\partial W} - (t'-t)\right]\frac{\partial W}{\partial(t'-t)}.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung verschwindet zufolge (4) und man erhält

$$\frac{\partial S^*}{\partial(t'-t)} + W = 0,$$

was mit Gleichung (6) übereinstimmt. Die durch (4) und durch (6) dargestellten Elementarwellen sind also die nämlichen.

Das Bild einer Wellengruppe für die Bewegung des Massenpartikels führt unmittelbar auf eine Integrationsmethode der Dynamik. Die von jedem Punkt A ausgehenden Elementarphasenwellen gestatten mit Hilfe des Huyghensschen Prinzipes das Fortschreiten einer ganz beliebigen Ausgangsphasenfläche zu ermitteln; die Phasenfläche zu irgendeiner Zeit ergibt sich als Einhüllende der zur Anfangszeit von der Anfangsphasenfläche ausgehenden Elementarphasenwellen. Diese Einhüllende setzt sich aus lauter Flächenelementen von Elementarphasenwellen zusammen; die für diese geltende Beziehung

$$\mathfrak{G}' = \operatorname{grad}' S$$

muß daher für die Einhüllende selbst auch bestehen bleiben.

Von nun an soll mit diesen ganz allgemeinen Phasenwellen gearbeitet werden. Da für diese im allgemeinen kein Ausgangszentrum A existiert, so können wir den auf der Wellenfläche fortschreitenden bisher mit A' bezeichneten Punkt nunmehr einfach A nennen, d. h. für die mit der Phasenfläche fortschreitenden räumlichen Koordinaten die Striche von nun an einfach weglassen. Die zuletzt angeschriebene Formel schreibt sich dann

$$\mathfrak{G} = \operatorname{grad} S. \tag{8}$$

Sie besagt, daß der Impuls als Gradient aus einem skalaren Potential sich herleiten läßt, welches man als die Wellenflächenfunktion der zuletzt betrachteten Phasenwellen zu deuten hat. In generalisierten Koordinaten schreibt sich diese Beziehung

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i}.$$

Die p_i müssen unter den gemachten Voraussetzungen den Energiesatz in der Gestalt

$$H(p_1, p_2, p_3, q_1, q_2, q_3) = W$$

erfüllen. Daraus folgt für die Wellenflächenfunktion S das Bestehen der partiellen Differentialgleichung

$$H\left(\frac{\partial S}{\partial q_1}, \frac{\partial S}{\partial q_2}, \frac{\partial S}{\partial q_3}, q_1, q_2, q_3\right) = W.$$

Man erkennt darin die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung der Mechanik. Jede vollständige Lösung derselben

$$S = S(q_1, q_2, q_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$$

mit 3 willkürlichen Integrationskonstanten α_1, α_2, α_3 stellt eine mögliche Phasenwellenflächenfunktion dar. Durch Einsetzen dieses Integrales muß sich die partielle Differentialgleichung auf eine Relation zwischen den auftretenden Konstanten

$$W(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = W$$

reduzieren. Der Energieparameter ist mithin durch die 3 Integrationskonstanten bestimmt. Man kann mit dieser Relation auch umgekehrt den Energieparameter als eine der drei willkürlichen Integrationskonstanten einführen.

Die Phasenfunktion

$$\Phi = S - Wt - \Theta(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$$

dieser allgemeinen Phasenwellen enthält die früher betrachteten Elementarphasenwellen als Spezialfall. Nunmehr können die drei Parameter α_1, α_2, α_3 beliebig variiert werden, was auf den Übergang zu Wellenscharen mit anderem Energieparameter und anderer Orientierung der Wellennormale hinauskommt. Eine ganz beliebige, durch diese Wellenausbreitung getragene Fortpflanzung wird demnach durch die verallgemeinerte Spektralformel



$$\Psi = \iiint a(q_1, q_2, q_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \sin\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right) d\alpha_1\, d\alpha_2\, d\alpha_3$$

gegeben sein.

Beschränkt sich das Spektrum auf die engeren Bereiche $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$ und werden für jeden von ihnen dieselben Annahmen gemacht wie vorhin bezüglich ΔW, so erhält man durch schrittweise Integration, indem man dieselbe Rechnung wie dort dreimal hintereinander auszuführen hat, als Näherungsresultat

$$\Psi = P \sin\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right)$$

mit

$$P = a \frac{\sin\left(\frac{\pi}{h}\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha_1}\Delta\alpha_1\right)}{\frac{\pi}{h}\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha_1}} \frac{\sin\left(\frac{\pi}{h}\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha_2}\Delta\alpha_2\right)}{\frac{\pi}{h}\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha_2}} \frac{\sin\left(\frac{\pi}{h}\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha_3}\Delta\alpha_3\right)}{\frac{\pi}{h}\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha_3}}.$$

Für alle auftretenden Funktionen ist wieder ein mittlerer Wert im Spektralgebiet zu nehmen. Die Formel stellt tatsächlich eine punktförmige Energiekonzentration an der Stelle

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha_1} = 0, \quad \frac{\partial\Phi}{\partial\alpha_2} = 0, \quad \frac{\partial\Phi}{\partial\alpha_3} = 0$$

dar. Diese drei Gleichungen definieren strenge den Ort des Energiemaximums, ganz unabhängig von allen vereinfachenden Voraussetzungen und Annäherungen. Die Art des Energieabfalles von dieser Stelle nach allen Richtungen wird hingegen wohl von den gemachten speziellen Annahmen abhängen.

Die Gleichungen

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha_i} = 0,$$

welche die Lage des Energieknotens bestimmen, schreiben sich nach Einführung der Formel für die Phasenfunktion

$$\frac{\partial S}{\partial\alpha_i} - \frac{\partial W}{\partial\alpha_i} t - \frac{\partial\Theta}{\partial\alpha_i} = 0$$

oder

$$\frac{\partial S}{\partial\alpha_i} = \frac{\partial W}{\partial\alpha_i} t + \frac{\partial\Theta}{\partial\alpha_i}.$$

Man kann die Bezeichnungen einführen

$$\frac{\partial W}{\partial\alpha_i} = \omega_i, \quad \frac{\partial\Theta}{\partial\alpha_i} = \beta_i.$$

Nachdem W eine gegebene Funktion der α_i ist, so sind die ω_i ganz bestimmte Konstante. Hingegen ist Θ eine beliebige Funktion der α_i, darum sind die β_i ganz willkürliche Konstante. Die Bewegungsgleichungen für den Energieknoten nehmen dann die Gestalt an

$$\frac{\partial S}{\partial\alpha_1} = \omega_1 t + \beta_1,$$
$$\frac{\partial S}{\partial\alpha_2} = \omega_2 t + \beta_2,$$
$$\frac{\partial S}{\partial\alpha_3} = \omega_3 t + \beta_3.$$

Hat man für die Integrationskonstanten α_i aber von vornherein eine solche Wahl getroffen, daß eine davon mit dem Energieparameter identisch ist, etwa

$$\alpha_1 = W,$$

so gilt

$$\omega_1 = \frac{\partial W}{\partial\alpha_1} = 1, \quad \omega_2 = \frac{\partial W}{\partial\alpha_2} = 0, \quad \omega_3 = \frac{\partial W}{\partial\alpha_3} = 0$$

und die Bewegungsgleichungen schreiben sich einfacher

$$\frac{\partial S}{\partial\alpha_1} = \beta_1 + t,$$
$$\frac{\partial S}{\partial\alpha_2} = \beta_2,$$
$$\frac{\partial S}{\partial\alpha_3} = \beta_3.$$

Die erhaltenen Gleichungen stellen genau die Hamilton-Jacobische Integrationsmethode für die Dynamik des Massenpunktes dar, wenn die Hamiltonsche Funktion die Zeit explizit nicht enthält. Dieser Erfolg läßt die grundlegende Bedeutung erkennen, welche die entwickelten Vorstellungen über die Phasenwellen für die Dynamik des Massenpartikels besitzen. Ein von E. Schrödinger[1]) ausgesprochener Gedanke erscheint hiermit analytisch durchgeführt.

Alle erhaltenen Wellengleichungen der Dynamik haben, soweit sie sich nicht schon von vorneherein als identisch erwiesen, immer wieder die Grundgleichungen der Dynamik in irgendeiner Gestalt geliefert, so daß alle diese Wellengleichungen nur als verschiedene Darstellungen ein und derselben dynamischen Wellenausbreitung aufgefaßt werden müssen. Wie A. Sommerfeld und E. Schrödinger[2]) bemerken, hat Felix Klein sich vergeblich bemüht, im Anschluß an Hamilton derartige quasioptische Betrachtungen in der Mechanik wieder zur Gel-

1) l. c. S. 501.
2) l. c. S. 490.

tung zu bringen. Solche Vorstellungen glaubte man offenbar entbehren zu können.

§ 3. **Phasenwellen und Quantentheorie.**

Trägerwellen vom Bau

$$\psi = a \sin \frac{2\pi}{h}(S - Wt - \Theta),$$

die sogen. Phasenwellen, geben von den Gesetzen der höheren Dynamik in geradezu verblüffender Weise Rechenschaft, wie im Vorhergehenden gezeigt werden konnte. Ein schmaler Spektralbereich solcher Phasenwellen erzeugt durch Interferenz einen Energieknoten, welcher das Massenpartikel repräsentiert. L. de Broglie hat diese Phasenwellen von neuem entdeckt durch die wichtige Rolle, welche sie in der Quantentheorie spielen.

Die Ausbreitung der Phasenwellenflächen ist durch die Gleichung gegeben

$$S - Wt = \text{const.}$$

Durch Differentiation erhält man hierfür die Differentialgleichung

$$\text{grad}\, S\, d\mathfrak{r} - W dt = 0$$

und weiter zufolge (8)

$$\mathfrak{G}\, d\mathfrak{r} = W dt.$$

Für die orthogonalen Trajektorien der Wellenflächen, die Strahlenbahnen, werde das Bogenelement mit ds bezeichnet. Man hat

$$\mathfrak{G}\, d\mathfrak{r} = |\mathfrak{G}|\, ds$$

und kann die Differentialgleichung der Ausbreitung der Phasenwellenfläche weiter schreiben

$$|\mathfrak{G}|\, ds = W dt.$$

Nun ist

$$\frac{ds}{dt} = u$$

die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Phasenwellen, kurz Phasengeschwindigkeit genannt. Man findet für sie aus der obigen Differentialgleichung

$$u = \frac{W}{\mathfrak{G}}. \tag{9}$$

Wir stellen sogleich die Formel für den Betrag v der Geschwindigkeit des Massenpartikels gegenüber. Man erhält ihn aus der Hamiltonschen kanonischen Gleichung

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

durch Spezialisierung für eine in die Partikelbahn gelegte Koordinate zu

$$v = \frac{\partial W}{\partial\, \mathfrak{G}}.$$

Der Vergleich dieser Formel mit (9) läßt erkennen, daß man im allgemeinen

$$v \neq u$$

zu erwarten hat.

Den Zusammenhang zwischen u und v erkennt man auf die einfachste Weise, wenn man in Gleichung (9) für W und $\mathfrak{G}$ ihre Werte substituiert. Man erhält so die Formel

$$u = \frac{mc^2 + V}{mv}, \tag{9'}$$

wobei im allgemeinen noch die Abhängigkeit der Masse m von der Geschwindigkeit v des Partikels zu berücksichtigen ist. Besonders einfach wird dieser Zusammenhang bei Nichtvorhandensein eines äußeren Kraftfeldes

$$V = 0,$$

für diesen reduziert sich Gleichung (9') auf

$$u = \frac{c^2}{v}.$$

Nun kann sich ein Partikel nur mit Unterlichtgeschwindigkeit bewegen, man hat also stets

$$v < c.$$

Hierfür liefert die Gleichung mit Notwendigkeit

$$u > c,$$

d. h. die Phasenwellen bewegen sich mit Überlichtgeschwindigkeit, was aber keinen Widerspruch gegen das spezielle Relativitätsprinzip bedeutet, da der Energietransport dieser Wellen nicht mit der Phasengeschwindigkeit u, sondern bloß mit der Gruppengeschwindigkeit v erfolgt. Die Gleichung schreibt sich symmetrischer

$$\frac{u}{c} \cdot \frac{v}{c} = 1.$$

Man ersieht daraus, daß die Phasengeschwindigkeit im selben Verhältnis die Vakuumlichtgeschwindigkeit übersteigt, als die Partikelgeschwindigkeit diese Geschwindigkeit unterschreitet. Bei kleinen Partikelgeschwindigkeiten ergeben sich also enorme Phasengeschwindigkeiten. Im allgemeinen durch die Formel (9') gegebenen Falle liegen die Verhältnisse nicht viel anders, da für die gebräuchlichen Felder

$$V << mc^2$$

zu sein pflegt.

Aus Gleichung (8) folgt ferner die Identität der Partikelbahnen mit den Strahlenbahnen der Phasenwellen. Demzufolge gilt für den Extremwert des Wirkungsintegrales auch die Umformung

$$\int_A^{A'} \mathfrak{G}\, d\mathfrak{r} = \int_A^{A'} |\mathfrak{G}|\, ds.$$

Nach (9) folgt weiter

$$|\mathfrak{G}| = \frac{W}{u},$$

so daß man für den Extremwert des Wirkungsintegrals schließlich erhält

$$\int_A^{A'} \mathfrak{G}\, d\mathfrak{r} = W \int_A^{A'} \frac{ds}{u},$$

d. h. es wird bis auf den konstanten Faktor W identisch mit dem Extremwert vom Integral des Fermatschen Prinzipes für die Phasenwellen. So liefern also das Prinzip der kleinsten Wirkung für das Massenpartikel und das Fermatsche Prinzip für die zugehörigen Phasenwellen nicht nur die nämlichen Extremalen zufolge der Identität von Partikelbahn und Strahlenbahn, sondern die Extremwerte der auftretenden Integrale unterscheiden sich bloß um einen konstanten Faktor. Dem trägt man Rechnung, indem man nicht nur die Extremwerte, sondern die Integrale der beiden Prinzipe selber miteinander identifiziert bis auf einen konstanten Faktor, welcher aus bloßen Dimensionsbetrachtungen heraus schon mit der Energie identifiziert werden könnte. Durch vierdimensionale Betrachtungen ähnlicher Art hat L. de Broglie die Eigenschaften der Phasenwellen ermittelt.

Wir schreiben die Gleichung der Phasenwelle, Trägerwelle, nunmehr in der Gestalt

$$\psi = a \sin 2\pi \left[\frac{S}{h} - \frac{W}{h} t - \frac{\Theta}{h}\right].$$

Der Faktor von t innerhalb der eckigen Klammer hat die Bedeutung der Frequenz der Phasenwellen

$$\nu = \frac{W}{h}$$

und es folgt daraus die Beziehung

$$W = h\nu \tag{10}$$

für den Energieparameter. Demnach ist die Energie der Frequenz der Phasenwellen proportional und der Proportionalitätsfaktor ist jene Größe, welche eingeführt worden war als eine Konstante von derselben Dimension wie S, also der einer Wirkung. Die Beziehung (10) ist also genau von derselben Gestalt, wie sie nach der Bohrschen Frequenzbedingung zwischen der Energie einer ausgesendeten Strahlung und deren Frequenz besteht. Sie entspricht jener Fassung der Quantentheorie, mit welcher M. Planck zuerst die Energieverteilung der Hohlraumstrahlung erklärt hat, wonach eine Strahlung nur in Energiequanten vom Betrage $h\nu$ auftritt. Die formale Übereinstimmung legt es nahe, diese Quantenhypothese auch auf die Phasenwellen der Dynamik auszudehnen und auch die bereits mit h bezeichnete Konstante mit dem Planckschen Wirkungsquantum zu identifizieren. Nach demselben Gesetze, nach welchem eine Strahlungsfrequenz mit einem Energiequantum verknüpft ist, wäre demnach ein Massenpartikel als Energiequantum mit einer Frequenz verknüpft, nämlich der seiner Phasenwellen. Dies ist der Gedankengang, nach welchem L. de Broglie die Frequenz der Phasenwellen erschlossen hat.

Die aus (9) für den Betrag des Impulses erhaltene Formel schreibt sich bei Anwendung von (10)

$$|\mathfrak{G}| = \frac{h\nu}{u}.$$

Nun bedeutet der Ausdruck

$$\frac{\nu}{u} = \frac{1}{\lambda}$$

nichts anderes als die Wellenzahl, d. i. die auf die Längeneinheit des Phasenstrahles entfallende Anzahl von Phasenwellenlängen. Man erhält also die einfache Formel

$$|\mathfrak{G}| = h\frac{1}{\lambda}, \tag{11}$$

welche besagt, daß der Betrag des Impulses der Wellenzahl der Phasenwellen proportional ist, wobei als Proportionalitätsfaktor ebenfalls das Plancksche Wirkungsquantum steht.

Nunmehr sollen noch die besonderen Verhältnisse besprochen werden, welche vorliegen, wenn die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung durch die Methode der Separation der Variabeln integrierbar ist. Der Fall liegt vor, wenn bei Einführung geeigneter Variabler eine Lösung vom Bau

$$S = \sum S_k(q_k, \alpha_k)$$

erhalten wird. Man findet daraus für die Impulse die Ausdrücke

$$p_i = \frac{\partial \sum S_k}{\partial q_i} = \frac{dS_i}{dq_i}.$$

Die Gleichung der Phasenwelle schreibt sich dann

$$\psi = a \sin \frac{2\pi}{h}\left(\sum S_k - Wt - \Theta\right).$$

Das Fortschreiten der Phasenwellenflächen längs einer der Koordinatenlinien, etwa der q_i-Linie mit der Gleichung

$$q_k = \text{const} \quad \text{für} \quad k \neq i,$$

erfolgt nach der Formel

$$S_i - Wt = \text{const}.$$

Durch Differentiation erhält man unter Beachtung des obigen hierfür die Differentialgleichung

$$p_i dq_i - W dt = 0.$$

Daraus folgert man für die Phasengeschwindigkeit längs der q_i-Linie die Formel

$$u_i = \frac{dq_i}{dt} = \frac{W}{p_i}.$$

Für die Impulskomponente folgt daraus analog wie zuvor

$$p_i = \frac{W}{u_i}$$

und weiter zufolge (10)

$$p_i = \frac{h\nu}{u_i} = h\frac{1}{\lambda_i},$$

wobei der reziproke Wert von λ_i die Anzahl von Stellen gleicher Phase bedeutet, welche auf die Längeneinheit der q_i-Linie entfallen, und kurz als Wellenzahl auf der q_i-Linie bezeichnet werden kann. Es ist wohl zu beachten, daß diese Größe bei schiefem Durchgang der q_i-Linie durch die Phasenwellenflächen natürlich immer kleiner ist als die zuvor schlechtweg als Wellenzahl bezeichnete Größe.

Dort wo die Integrationsmethode durch Separation der Variabeln zum Ziel führt, handelt es sich immer um sogenannte bedingt periodische Systeme, das sind solche mit Bewegungen, welche in bezug auf jede der Separationsvariabeln für sich periodisch sind. Nur unter der Bedingung, daß die Perioden der einzelnen Variabeln untereinander kommensurabel sind, ist die resultierende Bewegung auch periodisch.

Die Separationsvariabeln dienen nach Epstein und Schwarzschild zur Aufstellung der Sommerfeldschen Quantenbedingungen

$$\oint p_i dq_i = nh, \quad n \text{ ganze Zahl.}$$

Die Einführung des oben erhaltenen Ausdruckes für p_i ergibt nach Durchkürzen durch h

$$\oint \frac{dq_i}{\lambda_i} = n, \quad n \text{ ganze Zahl.} \tag{12}$$

Das Kreisintegral bedeutet die Integration über eine Periode der Integrationsvariabeln. Die Bedingung für die stationären Bahnen der Quantentheorie in der Gestalt (12) gestattet aber eine ungemein einfache Interpretation. Das Integral links stellt nichts anderes dar, als die auf eine in sich geschlossene q_i-Schleife entfallende Anzahl von Perioden der Phasenwelle. Diese kann nur eine ganze Zahl sein, so lautet die Bedingung. Sie ist von derselben Gestalt wie die Interferenzbedingung in der Fraunhoferschen Theorie des Beugungsgitters oder wie eine Resonanzbedingung für das Auftreten stehender Wellen. Tatsächlich wird der kontinuierliche Zug von Phasenwellen sich dann nur durch Interferenz nicht auslöschen, wenn die Bedingung (12) erfüllt ist.

Auf nicht geschlossenen q_i-Linien erfolgt im allgemeinen bloß ein Pendeln der Phase zwischen festen Grenzen und die Schleife besteht in einem bloßen Hin- und Hergang auf einem begrenzten Stück derselben. Die hin- und herlaufenden Phasenwellen müssen dann stehende Wellen mit Knoten und Bäuchen längs solcher q_i-Linien erzeugen. In Analogie zu den offenen und gedeckten Pfeifen muß man erwarten, daß in den Quantenbedingungen an Stelle der ganzen Zahlen auch ungerade Vielfache von $\frac{1}{2}$ unter Umständen auftreten können. In den Fällen, wo die Separationsvariablen nicht eindeutig festgelegt sind, muß ein noch höher ausgebildetes System stehender Phasenwellen auftreten.

Da sich aus (12) wieder umgekehrt die Sommerfeldschen Quantenbedingungen ergeben, so kann man sagen, daß die Bedingungen für die stationären Bahnen der Quantentheorie nichts anderes sind als Interferenzbedingungen für die Phasenwellen von einer uns ganz geläufigen Gestalt. So erscheint die Quantenmechanik des Bohrschen Atommodelles in letzter Linie bloß als natürliche Folge der Energiequantenhypothese, ausgedrückt durch Gleichung (10).

Aber nicht nur die Bewegung der Elektronen, auch die der Gasmoleküle muß man von Phasenwellen erzeugt denken. Für das ideale Gas hat man keine anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen in Rechnung zu setzen, so daß für den Zusammenhang zwischen Molekülgeschwindigkeit v und Phasengeschwindigkeit u die einfache Formel

$$u = \frac{c^2}{v}$$

herangezogen werden kann. Für

$$v = 10^5 \text{ cm/sec},$$

was im Mittel die Größenordnung der Molekülgeschwindigkeiten bei normaler Temperatur bedeutet, berechnet man so für die Phasengeschwindigkeit den enormen Wert

$$u = 9 \cdot 10^{15} \text{ cm/sec}.$$

Bei einer mittleren freien Weglänge von 10^{-5} cm, der Größenordnung im Normalzustande der Gase, folgert man weiter als mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen eines Gasmoleküls 10^{-10} sec. In der nämlichen Zeit legt die Phasenwelle den gewaltigen Weg

$$9 \cdot 10^5 \text{ cm} = 9 \text{ km}$$

zurück. Sie wird also in einem Gasbehälter, welcher lineare Dimensionen von der Größenordnung von 1 m besitzt, inzwischen viele tausende Male von den Wänden hin und her reflektiert. Das Innere des Gasbehälters ist nach allen

Richtungen durchflutet von den Phasenwellen der eingeschlossenen Gasmoleküle. Trotz der Zusammenstöße der Gasmoleküle muß sich nach L. de Broglie durch Interferenz der Phasenwellen von selbst immer ein stationärer Schwingungszustand ausbilden, wie man ihn auch im Falle der Hohlraumstrahlung mit so großem Erfolg als wirksam vorausgesetzt hat. Nur die in dem Volumen des Gasbehälters möglichen stehenden Wellen werden sich stationär halten können.

Die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung liefert für den Fall

$$V = 0$$

für S als Lösung eine lineare Funktion der Kartesischen Koordinaten, so daß man die Phasenwellen als ebene Wellen ansetzen kann. Die möglichen stehenden Wellen in einem Hohlraum sollen nach der von Rayleigh und Jeans begründeten Methode für eine spezielle Begrenzung, ein rechtwinkeliges Parallelepiped, ermittelt werden. In eine Ecke und die dort zusammenlaufenden Kanten sei laut Fig. 3 ein rechtwinkeliges Achsensystem hineingelegt. Es werde für die Reflexion an den spiegelnden Seitenflächen des Hohlraums die Annahme gemacht, daß die Schwingung hierbei ihr Vorzeichen umkehrt. Dann gibt eine ebene Welle,

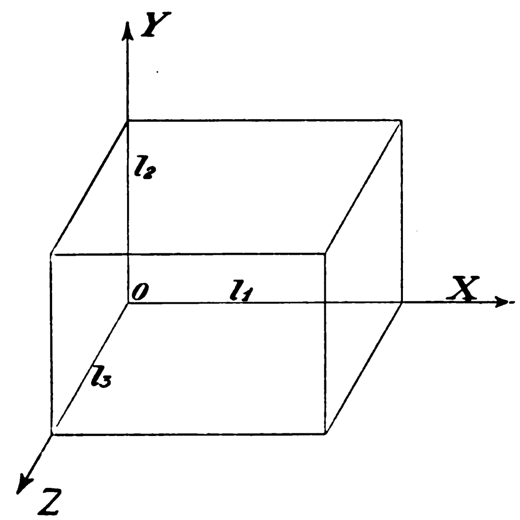


Fig. 3.

deren Wellennormale die Winkel α_1, α_2 und α_3 mit der X-, Y- und Z-Achse einschließt, durch Interferenz mit der an der Ebene $x = 0$ reflektierten Welle

$$\psi = a \sin 2\pi \left(\nu t + \frac{x \cos \alpha_1 + y \cos \alpha_2 + z \cos \alpha_3}{\lambda} + \vartheta \right) -$$
$$- a \sin 2\pi \left(\nu t + \frac{-x \cos \alpha_1 + y \cos \alpha_2 + z \cos \alpha_3}{\lambda} + \vartheta \right) =$$
$$= 2a \cos 2\pi \left(\nu t + \frac{y \cos \alpha_2 + z \cos \alpha_3}{\lambda} + \vartheta \right) \sin 2\pi \frac{x \cos \alpha_1}{\lambda}.$$

Es treten Knoten $\psi = 0$ auf für die parallelen Ebenen

$$\frac{2x \cos \alpha_1}{\lambda} = n \text{ (ganze Zahl)}.$$

Insbesondere die Reflexionsebene ist Knotenebene zufolge

$$x = 0 \text{ für } n = 0.$$

Da die gegenüberliegende Parallelepipedebene $x = l_1$ gleichfalls reflektiert, so muß auch sie Knotenebene sein, so daß eine Bedingungsgleichung von der Gestalt

$$\frac{2 l_1 \cos \alpha_1}{\lambda} = n_1$$

resultiert, wobei n_1 jede beliebige von Null verschiedene ganze Zahl sein kann. Wechselt bei der Reflexion der Welle die Schwingung ihr Vorzeichen nicht, so bleibt dieselbe Bedingungsgleichung bestehen, es treten nur Schwingungsbäuche an Stelle der Knoten an den Begrenzungsflächen auf[1]). Zu der abgeleiteten Bedingungsgleichung treten noch die für die beiden anderen Achsenrichtungen hinzu. Wir schreiben alle zusammen in der Form

$$\frac{n_1}{l_1} = \frac{2}{\lambda} \cos \alpha_1, \quad \frac{n_2}{l_2} = \frac{2}{\lambda} \cos \alpha_2, \quad \frac{n_3}{l_3} = \frac{2}{\lambda} \cos \alpha_3.$$

Bei jeder Reflexion an einer Begrenzungsebene ändert sich bloß das Vorzeichen eines der Richtungskosinusse, während ihr Betrag immer der gleiche bleibt. Durch das Zusammenwirken aller Wellen mit Richtungskosinussen von gleichem Absolutwerte entsteht eine stehende Welle, wenn die obigen drei Bedingungsgleichungen erfüllt sind. Die verschiedenen stehenden Wellen werden mithin durch die Wertetripel

$$n_1, n_2, n_3$$

von Null verschiedener, positiver ganzer Zahlen

1) Eine geometrische Ableitung dieser Bedingung findet sich in dem Aufsatze des Verfassers: Physik. Zeitschr. 19, 122, 1918.

eindeutig bestimmt. Durch Quadrieren und Addieren der drei Gleichungen eliminiert man die Richtungskosinusse und erhält die Beziehung

$$\left(\frac{n_1}{l_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{l_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{l_3}\right)^2 = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2$$

zur Berechnung der Wellenzahl

$$\frac{1}{\lambda}$$

einer stehenden Welle.

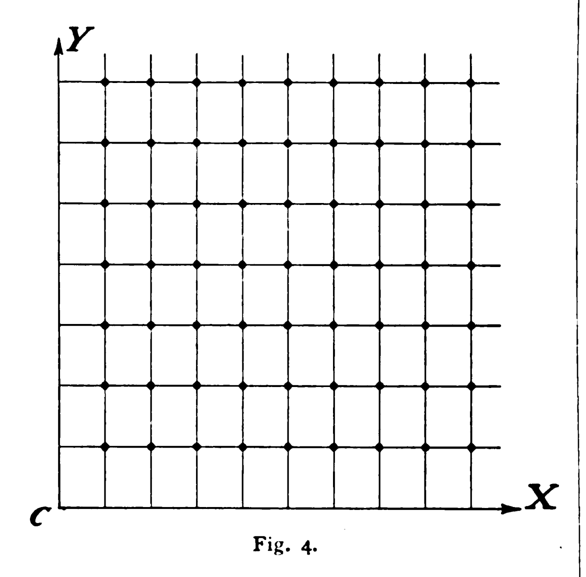


Fig. 4.

Den erhaltenen Gleichungen läßt sich eine anschauliche geometrische Interpretation geben. Man denke sich in einem orthogonalen Koordinatensystem alle Punkte mit den Koordinaten

$$x = n_1 \frac{1}{l_1}, \quad y = n_2 \frac{1}{l_2}, \quad z = n_3 \frac{1}{l_3}$$

konstruiert. Man erhält so ein rechtwinkelig parallelepipedisches Raumgitter. In der Fig. 4 ist eine der Netzebenen normal zur Z-Achse gezeichnet. Die Punktkolonnen folgen von der Y-Achse weg in Distanzen $\frac{1}{l_1}$, die Punktzeilen von der X-Achse weg in Abständen $\frac{1}{l_2}$. C repräsentiert einen jener Punkte der positiven Z-Achse, welche vom Koordinatenursprung in Abständen $\frac{1}{l_3}$ aufeinander folgen und in deren jedem eine solche Netzebene schneidet. Die Gitterpunkte erfüllen bloß den ersten Oktanten des Achsenkreuzes und die begrenzenden Koordinatenebenen selber sind nicht von Gitterpunkten belegt.

Die Gitterpunkte bestimmen durch ihre Lage ein Tripel von Null verschiedener, positiver ganzer Zahlen n_1, n_2, n_3 und sind dadurch eindeutig den Eigenschwingungen des betrachteten Hohlraumes zugeordnet. Jeder Gitterpunkt bestimmt durch seinen Abstand vom Koordinatenursprung

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

zufolge der sich ergebenden Relation

$$r = \frac{2}{\lambda}$$

die doppelte Wellenzahl der zugeordneten Eigenschwingung. Der vom Koordinatenursprung zum Gitterpunkt gezogene Strahl hat als Richtungskosinusse gerade die weiteren Bestimmungsstücke

$$|\cos\alpha_1|, \quad |\cos\alpha_2|, \quad |\cos\alpha_3|$$

der zugeordneten Eigenschwingung.

Eine um den Koordinatenursprung mit dem Radius

$$r = \frac{2}{\lambda}$$

geschlagene Kugel schließt alle Gitterpunkte ein, welche Eigenschwingungen mit Wellenzahlen $\leq \frac{1}{\lambda}$ repräsentieren. Sie erfüllen einen Kugeloktanten vom Rauminhalt

$$J = \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{1}{\lambda}\right)^3.$$

Jedes der rechtwinkeligen Elementarparallelepipede des Gitters hat einen Rauminhalt

$$i = \frac{1}{l_1}\frac{1}{l_2}\frac{1}{l_3}.$$

Die Anzahl der Elementarparallelelepipede im obigen Kugeloktanten berechnet sich nach einer für größere r gültigen asymptotischen Formel einfach zu

$$Z = \frac{J}{i} = l_1 l_2 l_3 \frac{4\pi}{3}\left(\frac{1}{\lambda}\right)^3.$$

Dies ist zugleich auch die Anzahl der eingeschlossenen Gitterpunkte, da diese in solchen Raumgittern in gleicher Anzahl wie die Elementarparallelepipede auftreten. Verschiebt man nämlich bei festgehaltenen Elementarparallelepipeden den Gitterpunkt

$$n_1 = n_2 = n_3 = 1$$

ein wenig gegen den Koordinatenursprung und alle übrigen Gitterpunkte parallel dazu um den gleichen Weg in der gleichen Richtung, so schließt jedes der Elementarparallelepipede einen und nur einen Gitterpunkt ein. Insbesondere stellt Z zugleich die Anzahl aller jener Eigenschwingungen dar, welche durch die eingeschlossenen Gitterpunkte repräsentiert werden, also die Anzahl aller Eigenschwingungen mit einer Wellenzahl $< \frac{1}{\lambda}$. Durch Differentiieren

folgert man weiter

$$dZ = l_1 l_2 l_3 4\pi \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 d\left(\frac{1}{\lambda}\right)$$

als Anzahl aller Eigenschwingungen mit einer Wellenzahl in den Grenzen

$$\frac{1}{\lambda} \text{ bis } \frac{1}{\lambda} + d\left(\frac{1}{\lambda}\right).$$

Bemerkenswert an diesen asymptotischen Formeln ist, daß die Zahl der Eigenschwingungen einfach nur dem Volumen des Hohlraumes proportional ist, während die spezielle Form der rechtwinkelig parallelepipedischen Gestalt ohne jeden Einfluß ist. Allgemeinere Betrachtungen erweisen die Gültigkeit dieses Gesetzes auch für eine beliebige Gestalt der Begrenzung[1]).

Speziell für die Phasenwellen hat man nach (11) zu setzen

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{|\mathfrak{G}|}{h}$$

und bekommt so weiter

$$dZ = \frac{l_1 l_2 l_3 4\pi \mathfrak{G}^2 d|\mathfrak{G}|}{h^3}.$$

Der Zähler dieses Bruches stellt nichts anderes als den Phasenbereich

$$d\Phi = l_1 l_2 l_3 4\pi \mathfrak{G}^2 d|\mathfrak{G}|$$

der Moleküle des Volumens $l_1 l_2 l_3$ mit Geschwindigkeiten in den Impulsgrenzen

$$|\mathfrak{G}| \text{ bis } |\mathfrak{G}| + d|\mathfrak{G}|$$

dar. Die erhaltene Formel besagt, daß in diesem Phasenbereich nur eine Anzahl

$$dZ = \frac{d\Phi}{h^3}$$

möglicher Molekülzustände existieren. Diese Formel war von M. Planck rein formal als Quantisierungsvorschrift für die Gasmoleküle aufgestellt und in erfolgreicher Weise zur Berechnung der chemischen Konstante der Gase verwendet worden. Aber die Vorstellung gequantelter Molekülzustände erschien vielen so abenteuerlich, daß man es meist vorzog, die chemische Konstante der Gase mit Umgehung der Quantelung der Gasmoleküle zu berechnen. Auf dem hier nach L. de Broglie durchgeführten Wege wurden die diskreten Molekülzustände als natürliche Folge davon erhalten, daß in einem Hohlraum bloß eine diskrete Anzahl stationärer Phasenwellen möglich ist, welche mit den Molekülzuständen in fester Verknüpfung stehen. Ja, man hätte direkt auch die Formel (12) zur Behandlung dieses Problems heranziehen können. Nur zwecks größerer Anschaulichkeit und, um an geläufige Vorstellungen anzuknüpfen, wurde der eingeschlagene Weg gewählt. Auch die Quantelung der Gasmoleküle basiert somit letzten Endes auf nichts anderem als der fundamentalen Quantenformel (10).

1) H. Weyl, Math. Ann. 71, 441, 1912.

Die Phasenwellen gestatten also, das ideale Gas statistisch wie die Hohlraumstrahlung zu behandeln. Bose[1]) hat umgekehrt die Hohlraumstrahlung wie ein ideales Gas behandelt mit einer eigens zu diesem Zwecke erfundenen Statistik, was nach den entwickelten Anschauungen natürlich auch möglich sein muß. A. Einstein[2]) hat diese Gedanken zu einer Theorie der Gasentartung weiter ausgebaut und die ersten Brücken zum Ideenkreis L. de Broglies geschlagen. Eine längere Kette von Diskussionen schloß sich daran an[3]) und schließlich hat E. Schrödinger[4]) das Problem ganz in die Sprache der Phasenwellen übertragen und auf eine abgeschlossene Gestalt gebracht.

§ 4. **Weiterer Ausbau der Wellenmechanik.**

Die im vorigen Paragraphen gezeigte Möglichkeit, durch Interferenz von Phasenwellen die Sommerfeldschen Quantenbedingungen und die Quantelung des idealen Gases zu erklären, legt sogleich auch eine Verbesserung dieser Methode nahe. Denn wie auf optischem Gebiete nicht alle Feinheiten der Interferenz und Beugungserscheinungen durch die Fresnelsche und Fraunhofersche Theorie geliefert werden, sondern erst durch Integration der Differentialgleichungen der elektromagnetischen Lichttheorie, so muß man ähnliches von einer strengen Wellenmechanik erwarten.

Die fundamentale Wellengleichung der Mechanik muß so beschaffen sein, daß sie die Phasenwellen zu Integralen besitzt. Setzt man sie ferner in engster Analogie mit der Optik als linear und homogen von zweiter Ordnung voraus, was den einfachsten Fall unter den sich bietenden Möglichkeiten darstellt, so muß sie Lösungen von der Form

$$\psi = f(S - Wt - \Theta)$$

1) Plancks Gesetz und die Lichtquantenhypothese. Übersetzt und mit Anmerknng versehen von A. Einstein. Zeitschr. f. Phys. 26, 178, 1924.

2) Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Berl. Ber. 1924, S. 261; Zweite Abhandlung 1925, S. 3.

3) A. Einstein, Zur Quantentheorie des idealen Gases. Berl. Ber. 1925, S. 18; M. Planck, Zur Frage der Quantelung einatomiger Gase. Berl. Ber. 1925, S. 49; E. Schrödinger, Bemerkungen über die statistische Entropiedefinition beim idealen Gas. Berl. Ber 1925, S. 434; M. Planck, Über die statistische Entropiedefinition. Berl. Ber. 1925, S. 442; E. Schrödinger, Die Entropiestufen des idealen einatomigen Gasmodelles. Berl. Ber. 1926, S. 23.

4) Zur Einsteinschen Gastheorie. Physik. Zeitschr. 27, 85, 1926.



zulassen, wohei f eine beliebige Funktion des Argumentes bedeutet.

Die Wellenflächenfunktion S ist abgesehen davon, daß sie die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung erfüllen muß, auch sonst nicht ganz willkürlich. Aus der dynamischen Grundgleichung

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt} = -\operatorname{grad} V$$

erhält man nämlich, indem man beiderseits die Operation div ausführt, nach bekannten Rechenregeln

$$\frac{d}{dt}(\operatorname{div}\mathfrak{G}) = 0$$

und durch Integration

$$\operatorname{div}\mathfrak{G} = \text{Const}$$

längs der Bahnen, d. h. längs der orthogonalen Trajektorien der Flächenschar

$$S = \text{Const}.$$

Zufolge (8) kann man auch sagen

$$\operatorname{div}\operatorname{grad} S = \text{Const}$$

längs jeder orthogonalen Trajektorie der S-Flächenschar. Darüber hinaus soll die naheliegende Voraussetzung

$$\operatorname{div}\operatorname{grad} S = 0$$

gemacht werden.

Unter diesen Verhältnissen findet man

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi = (\operatorname{grad} S)^2 \cdot f'',$$

was man zufolge (8) auch schreiben kann

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi = \mathfrak{G}^2 \cdot f''$$

und hat ohne weiteres

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = W^2 \cdot f''.$$

Durch Elimination von f'' resultiert die Wellengleichung

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi - \frac{\mathfrak{G}^2}{W^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0, \qquad (13)$$

welche nach (9) von der üblichen Gestalt ist

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi - \frac{1}{u^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0.$$

Man hat nun die willkürliche Funktion f so zu spezialisieren, daß die Wellenfunktion ψ in der verwendeten Gestalt

$$\psi = a \sin\frac{2\pi}{h}(S - Wt - \Theta)$$

auftritt. Dies ist nur dann möglich, wenn man für a nunmehr die Voraussetzung der Ortsunabhängigkeit macht. Man folgert

$$\frac{d^2\psi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2}W^2\psi$$

und die Wellengleichung (13) verwandelt sich in

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi + \frac{4\pi^2}{h^2}\mathfrak{G}^2\psi = 0. \qquad (14)$$

Nach (11) ist sie genau von der aus der Optik her geläufigen Gestalt

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0.$$

Zur Berechnung des Koeffizienten der Gleichung (14) als Ortsfunktion dient der Energiesatz

$$m_0 c^2\sqrt{1 + \frac{\mathfrak{G}^2}{m_0^2 c^2}} + V = W.$$

Man findet daraus

$$\mathfrak{G}^2 = m_0^2 c^2\left[\left(\frac{W - V}{m_0 c^2}\right)^2 - 1\right]. \qquad (15)$$

Rechnet man mit der Newtonschen Näherung, so lautet der Energiesatz

$$\frac{\mathfrak{G}^2}{2m} + V = E$$

und man findet

$$\mathfrak{G}^2 = 2m(E - V). \qquad (15')$$

Diese Formel erhält man auch direkt aus (15) durch die Substitution

$$W = m_0 c^2 + E$$

als Ausdruck erster Näherung.

Die Wellengleichung, welche durch Einsetzen eines der Ausdrücke (15) und (15′) in (14) erhalten wird, legt E. Schrödinger tatsächlich als Fundamentalgleichung der Mechanik zugrunde und bezeichnet die so fundierte Dynamik als „Undulatorische Mechanik“. Speziell für den Fall des Wasserstoffatoms hat man die potentielle Energie

$$V = -\frac{e}{r^2}$$

und erhält bei Zugrundelegung der Newtonschen Mechanik nach (14) und (15′) die Wellengleichung

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e}{r^2}\right)\psi = 0.$$

Die Integration dieser Gleichung bildet das erste der von E. Schrödinger mitgeteilten Probleme der undulatorischen Mechanik[1]). Gesucht werden die endlichen und eindeutigen Lösungen dieser Wellengleichung. Man kann ψ zerspalten in das Produkt aus einer Kugelflächenfunktion und einer Funktion von r allein, welche E. Schrödinger mit $\chi(r)$ bezeichnet. Die für $\chi(r)$ geltende Differentialgleichung gibt überall endliche Lösungen χ immer für positives E, für welches die Keplerbahnen sich ins Unendliche

1) Quantisierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung). Ann. d. Phys. (4). 79, 361. 1926.



erstrecken. Im Fall eines negativen E dagegen, in welchem die Keplerbahnen im Endlichen verlaufen, liefert die Differentialgleichung eine überall endliche Lösung χ nur für diskrete Eigenwerte der Koeffizienten, welche bestimmt sind durch

$$-E = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 l^2}, \quad l \text{ ganze Zahl.}$$

Das sind aber genau die Bohrschen Energieniveaus des Wasserstoffatoms, welche die Balmerformel ergeben; die auftretende ganze Zahl l ist mithin die Hauptquantenzahl. Die Differentialgleichung der Kugelflächenfunktion liefert eindeutige Lösungen auch nur für diskrete Eigenwerte der Koeffizienten, welche von einer mit n bezeichneten ganzen Zahl abhängen. Hier erweist sich nun $n + 1$ als das Analogon der Azimutalquantenzahl. Die Diskussion der Lösung zeigt ferner, daß die radiale Quantenzahl $l - n - 1$ die Anzahl der Knotenkugeln des Wellensystems bestimmt.

Dieses erste Beispiel zeigt bereits in typischer Weise, wie die undulatorische Mechanik zu den Quantenzahlen gelangt. Sie ergeben sich in ganz natürlicher Weise bei der Integration der partiellen Differentialgleichung (14) als eines Schwingungs- und Eigenwertproblems der mathematischen Physik[1]). In der schon eingangs genannten zweiten Mitteilung Schrödingers finden sich auf die gleiche Weise die folgenden einfacheren Fälle behandelt: 1. Der Plancksche Oszillator; 2. Der Rotator mit raumfester Achse; 3. Der starre Rotator mit freier Achse; 4. Der unstarre Rotator (zweiatomiges Molekül). Die nächste Fortsetzung handelt von der „Störungstheorie mit Anwendung auf den Stark-Effekt der Balmerlinien"[2]), wo dieselbe Methode weiter ausgebaut wird.

Wie man sieht, liegen vorläufig nur solche Probleme behandelt vor, bei welchen sich auch die ältere Methode mit den Sommerfeldschen Quantenbedingungen erfolgreich erwies. Aber schon diese Erfolge bewahrheiten um so mehr den Ausspruch, den bereits L. de Broglie[3]) bezüglich der klassischen Mechanik macht: „Unsere Dynamik (einschließlich ihrer Einsteinschen Form) ist gegen die Optik zurückgeblieben; sie ist noch im Stadium der Geometrischen Optik". Den ersten Schritt des Überganges zu einer Wellenmechanik hat vor fast hundert Jahren schon Hamilton gemacht, man hat sich aber im allgemeinen nicht veranlaßt gefühlt, ihm darin zu folgen. Nun sehen wir aber, daß sich dieses Versäumnis gerächt hat, indem wir den Quantenerscheinungen bis jetzt so verständnislos gegenüber gestanden sind.

Auf Grund solcher Erwägungen bezeichnet E. Schrödinger die klassische Mechanik treffend als „Geometrische Mechanik", welche durch die Undulatorische Mechanik zu ersetzen wäre. Da die Begriffe Elektronenbahn und Elektronenort das Analogon des Lichtstrahles und des Lichtpunktes der Geometrischen Optik darstellen, können sie bloß dem Geltungsbereich der Geometrischen Mechanik angehören. Im Atominnern, wo die Phasenwellen von der Größenordnung der Bahndimensionen sind, kann man von einer Elektronenbahn und einem Elektronenort eigentlich nicht mehr sprechen, sondern wohl nur mehr von einem allgemeinen, durch die Phasenwellen hervorgerufenen Schwingungszustand. In diesem Falle kann die Dynamik auch nicht mehr durch die „gewöhnlichen Differentialgleichungen" der klassischen Mechanik für den Elektronenort bestimmt sein, sondern vielmehr durch eine partielle Differentialgleichung von Art der Wellengleichung (14). Die Geometrische Mechanik wäre von diesem Gesichtspunkte aus bloß als ein Grenzfall der Undulatorischen Mechanik zu betrachten, der unter anderem asymptotisch mit wachsender Höhe der Energiestufen erreicht wird, wobei die Energie in fortschreitendem Maße um einen bestimmten beweglichen Ort konzentriert erscheinen müßte.

E. Schrödinger ist der Meinung, daß Gleichung (14) selbst schon den ganzen Schwingungszustand bestimmt, welcher überhaupt auftritt. Unter dieser Voraussetzung rechnet und zeichnet er für den Fall des linearen Planckschen Oszillators[1]) den Schwingungszustand für wachsende Energiestufen. Die Energiekonzentration kommt aber nur dann zustande, wenn man ein Zusammenwirken einer Gruppe von Quantenzuständen zuläßt. E. Schrödinger neigt überhaupt dazu, entgegen den überlieferten Vorstellungen im Atom z. B. mehrere Schwingungen im allgemeinen gleichzeitig angeregt vorauszusetzen und die Ausstrahlung als deren Differenzschwingungen sich vorzustellen. Doch liegt über diese Dinge vorläufig im allgemeinen kaum mehr noch vor als einige zerstreute Andeutungen, kommt es ja bei einer neuen Quantentheorie in erster Linie darauf an, zu zeigen, daß sie zu einer richtigen Berechnung der empirisch scharf prüfbaren Energieniveaus führt.

Eine andere Abhandlung E. Schrödingers ist betitelt: „Über das Verhältnis der Heisen-

1) Courant u. Hilbert, Methoden der math. Physik, erster Band, S. 221 ff. Berlin 1924.

2) Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung). Ann. d. Phys. (4) 80, 437, 1926.

3) l. c. S. 61.

1) Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik. Naturwissenschaften 14, 664, 1926.

berg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen"[1]). Es ist dies eine Stellungnahme zu der schon eingangs erwähnten „Diskontinuumstheorie", durch welche die Probleme der Quantenmechanik gleichfalls auf eine neue Grundlage gestellt werden. Trotz der gänzlich verschiedenen Grundvorstellungen und Methoden stimmt auch diese neue Quantentheorie mit der E. Schrödingers in den vorliegenden Ergebnissen überein und zwar auch dort, wo beide von der alten Quantentheorie abweichen, nämlich in dem Auftreten eines ungeraden Vielfachen von $1/2$ an Stelle der bisherigen ganzen Zahlen im Falle des Oszillators und des Rotators. E. Schrödinger kann als Ursache für diese Übereinstimmung auf tiefe innere Zusammenhänge zwischen den beiden neuen Quantentheorien hinweisen, aus denen er Vorteile für den weiteren Ausbau der Undulatorischen Mechanik erhofft.

Das Bestechende an der Undulatorischen Mechanik ist der Umstand, daß sie als die natürliche Weiterentwicklung der großen physikalischen Überlieferungen erscheint. Rund ein halbes Jahrhundert ist es her, daß durch die Aufstellung der Maxwellschen Theorie die Elektrizität mit der Optik unter einen Hut gebracht wurde. Die Wellenmechanik scheint nunmehr auch die Dynamik mit der Optik auf eine gemeinsame Basis zu stellen. Sollte dies schließlich nicht dazu führen, daß Mechanik, Optik und Elektrizität in harmonischer Weise in eine allumfassende Theorie zusammenfließen? Denn auch die Theorie der Elektrizität befriedigt in ihrer heutigen Form schon längst nicht mehr. Man hatte die Maxwellsche Theorie als den Beginn einer Entwicklung betrachtet, welche die alte Stoffphysik durch eine neue Feldphysik ersetzen sollte. Aber die weitere Entwicklung hatte die Elektronentheorie von H. A. Lorentz gebracht, welche neben dem elektromagnetischen Felde dem Stoff Elektrizität in Form der „Elektronen" eine gleich fundamentale Rolle zuweisen mußte. Erst die Phasenwellen scheinen dazu berufen zu sein, einer wahren Feldtheorie der Physik die Wege zu ebnen. Von diesem Gesichtspunkte aus möchte man glauben, in der Wellenmechanik bereits Züge eines kommenden, vollendeteren Entwicklungsstadiums der Physik erkennen zu können[2]).

Unklar wie vor ist auch heute der Sinn der Energiequantenhypothese Gleichung (10). Ferner weiß man im Grunde noch gar nichts über die physikalische Bedeutung der Wellenfunktion ψ. Soll es sich nur um einen Skalar handeln oder kann ψ auch als Vektorkomponente betrachtet werden? Im letzteren Falle wären alle Arten von Polarisation der Phasenwellen möglich. Soll man der Elektronenrotation von Goudsmit und Uhlenbeck auf diesem Wege Rechnung tragen? An diesen offenen Fragen erkennt man, daß die Undulatorische Mechanik in ihrem heutigen Zustand bloß einen Anfang darstellt, nach den bereits erzielten Erfolgen ist dieser Anfang aber sehr verheißungsvoll[1]).

Schlußbemerkungen und Zusammenfassung.

Es war das Ziel dieser Arbeit, methodisch die neue Entwicklung der Mechanik zur Darstellung zu bringen, welche eine einheitliche Umfassung der ganzen Dynamik einschließlich der Quantenerscheinungen bezweckt. Der Einfachheit halber hat sich der Verfasser dabei auf die Behandlung des Einkörperproblems unter der Voraussetzung der Existenz eines von der Zeit unabhängigen Potentials beschränkt, da die bisherigen Erfolge der Quantentheorie im Grunde genommen sich darauf beziehen.

Als wichtigste Grundlagen dienten dem Verfasser die Thèses von L. de Broglie, von welchen der § 3 handelt, und die diesbezüglichen Arbeiten E. Schrödingers, über die hauptsächlichst in § 4 berichtet wird. Nur die Erklärung der Quantenbedingungen durch Phasenwellen von L. de Broglie wurde hier zur Darstellung gebracht und weiterentwickelt, wodurch die Quantentheorie wieder auf ihre älteste Fassung, die Energiequantenhypothese, zurückgeführt wird. Hingegen wurden die Spekulationen L. de Broglies zur Lichtquantenhypothese als weniger spruchreif und mehr aus dem Rahmen des hier behandelten Stoffes herausfallend nicht zur Darstellung gebracht. Bezüglich der Arbeiten E. Schrödingers, welche die strenge Theorie der Quantenerscheinungen darstellen, hat sich der Verfasser begnügt, über die Hauptresultate bloß zu referieren, da die Originalarbeiten dem deutschen Leserkreis ohnehin leicht zugänglich sind. Dafür wurden die Grundlagen und die Bedeutung derselben um so mehr herausgearbeitet.

1) Ann. d. Phys. (4) **79**, 734, 1926.

2) In der verallgemeinerten Relativitätstheorie sind die gleichen Schwierigkeiten aufgetreten und wären auf die gleiche Weise zu beheben. Ein diesbezüglicher Versuch liegt bereits vor: O. Klein, Quantentheorie und fünfdimensionale Relativitätstheorie. Zeitschr. f. Phys. **37**, 895, 1926.

1) Anmerkung bei der Korrektur: Einem freundlichen Entgegenkommen E. Schrödingers verdankt es der Verfasser, inzwischen in die vierte Mitteilung von „Quantisierung als Eigenwertproblem" vor Erscheinen in den Ann. d. Physik bereits Einblick genommen zu haben. Die dort behandelten nichtstationären Quantenprobleme greifen bereits über die hier mitgeteilten einfachen Grundlagen hinaus. Zu dem Vorgebrachten wäre zu bemerken, daß E. Schrödinger nunmehr zu ganz konkreten Äußerungen zwar etwas verwickelter Natur über die physikalische Bedeutung von ψ gelangt.

In Whittakers Buch, Analytische Dynamik der Punkte und starren Körper, kann man nachlesen, wie Wellenvorstellungen auf die Entwicklung der Mechanik wiederholt von entscheidendem Einfluß waren. Auch hat E. Schrödinger bereits den Zusammenhang mit der Hamilton-Jacobischen Integrationsmethode im Sinne Hamiltons erkannt. Dies weiter auszubauen und einheitlich und konsequent die Wellenmethode auch für die ganze klassische Dynamik durchzuführen, hat sich der Verfasser besondere Mühe kosten lassen und in den beiden ersten Paragraphen behandelt. Da die Wellenmechanik nur dann mehr als eine bloße Arbeitshypothese sein kann, wenn man die Einsteinschen Vorstellungen von der Trägheit der Energie heranzieht, hat der Verfasser von vornherein den Aufbau der Dynamik vom Standpunkt des speziellen Relativitätsprinzipes vollzogen. Jede moderne Darstellung der Mechanik müßte nach seiner Meinung in Hinkunft derartig vorzugehen haben.

Der Verfasser hat sich ferner besondere Mühe gegeben, die hauptsächlich durch die Namen M. Planck, N. Bohr, und A. Sommerfeld charakterisierte ältere Fassung der Quantentheorie so scharf als möglich aus der ein Verständnis derselben vermittelnden Wellenmechanik herauszuarbeiten und auf die Möglichkeiten eines weiteren Ausbaues derselben hinzuweisen. Denn ebenso wie man sich heute noch in der Optik der Fresnelschen und Fraunhoferschen Beugungstheorie überall dort bedient, wo es auf Anschaulichkeit und Einfachheit ankommt, so werden auch analog in der Wellenmechanik die nunmehr auf einfache Interferenzbetrachtungen gestützten Quantenregeln der älteren Theorie in ausgedehnter Verwendung bleiben. Wie aber für die Beugungserscheinungen der Optik allein die strenge Beugungstheorie als exakt gelten kann, so wird man auch in der Quantenmechanik die volle Wahrheit im allgemeinen nur mehr von einer Undulatorischen Mechanik erwarten dürfen.

Wien, II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Ende Juli 1926.

(Eingegangen 2. August 1926.)

BESPRECHUNGEN.

Technische Mechanik. Ergänzungsheft der Zeitschr. d. V.D.I. 4°. III u. 74 S. mit 166 Abbildungen. Berlin, V.D.I.-Verlag. 1925. M. 10.—.

Der Verein Deutscher Ingenieure muß danach streben, in seiner weit verbreiteten Hauptzeitschrift möglichst allgemein verständliche Aufsätze zu bringen, die seinen zahlreichen Lesern gerecht werden. Um aber dabei die Grundlagen, auf denen die Technik beruht, nicht außer acht zu lassen, hat er über Technische Mechanik das vorliegende Sonderheft erscheinen lassen, das dem wissenschaftlich strebsamen Ingenieur durch eine Reihe von leicht verständlichen Abhandlungen in einige Gebiete der Technischen Mechanik und Wärmelehre einführt. Wie immer bei einem Sammelheft, an dem eine Reihe von Verfassern mitgearbeitet haben, so sind auch hier einige Aufsätze leicht und anschaulich dargestellt, so daß sie als Einführung in den betreffenden Gegenstand dienen können, während wieder andere nur für den Fachmann verständlich sind und z. T. auch vollkommen neuartige Überlegungen enthalten.

Die Reihe beginnt mit einer Darstellung der einfachsten Schwingungsvorgänge in der Technik von W. Hort, die als Einführung in diesen wichtigen Gegenstand geeignet ist. Es war für den Verfasser mit einer gewissen Schwierigkeit verbunden, eine Darstellung ohne das Hilfsmittel der Differentialgleichungen geben zu müssen; dem Aufsatz hängt dieser Mangel auch deutlich an; immerhin hat sich der Verfasser durch gute und zahlreiche Abbildungen so gut wie möglich darüber hinweg geholfen.

Der folgende Aufsatz von Memmler und Schob, „Versuche über Schwingungsfestigkeit im staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem" berichtet über die dort angestellten wertvollen Untersuchungen. Wünschenswert wäre ein kurzes Eingehen auf die in anderen, auch ausländischen Laboratorien angestellten ähnlichen Versuchsreihen gewesen.

Sehr beachtenswert ist der Aufsatz von Hahnemann, Hecht und Wilkens, „Eine neue Materialprüfungsmaschine für Dauerbeanspruchungen", die die Firma Carl Schenck, G. m. b. H., Darmstadt, weiter entwickelt und für die sie den Vertrieb übernommen hat. Dadurch, daß man in der Sekunde 500 oder mehr Wechsel der Beanspruchung hervorruft, läßt sich der Dauerversuch in wenigen Tagen durchführen, der früher Jahre gedauert hat. Es wäre zu wünschen, daß mit dieser Maschine bald viel Versuchsmaterial gewonnen wird, was für die Beurteilung der Schwingungsfestigkeit der Materialien von großer Bedeutung wäre.

In einem Aufsatz „Berechnung von Biegungsschwingungen stabförmiger Körper" führt E. Oehler das bekannte zeichnerische Verfahren von Gümbel zur Berechnung von Verdrehungs- und Biegungsschwingungen rein rechnerisch durch und zeigt, daß zwar bei Systemen mit einer größeren Zahl von Massen das zeichnerische Verfahren, bei wenig Massen dagegen das rechnerische Verfahren den Vorzug verdient.

Es folgten Aufsätze von J. Havlicek, „Kritik der Wärmekraftmaschine" und E. Heinrich und Stückle, „Wärmeübergang von Öl an Wasser und Druckabfall in Kühlapparaten", auf die hier nicht eingegangen werden kann.

In dem Aufsatz „Wärmeübergang und Druckverlust in Rohrschlangen" von H. Jeschke

wird durch systematische Versuche die Richtigkeit der bisherigen Annahme gezeigt, daß sowohl der Wärmeübergang als auch der Druckverlust in Rohrschlangen größer ist als in geraden Rohren.

Sehr beachtenswert ist die Abhandlung von H. Lorenz, „Parallelströmung und Turbulenz im Kreisrohr". Das schwierige Problem der Turbulenz, das trotz der verschiedensten Lösungsversuche noch immer ungelöst geblieben ist, wird hier von einer ganz neuen Seite in Angriff genommen. Der Verfasser geht von der bekannten, nahezu trapezförmigen, Geschwindigkeitsverteilung bei der turbulenten Strömung im Kreisrohr aus und vermag durch geeignet gewählte Parameter die charakteristischen Versuchsergebnisse wiederzugeben. Wenn auch diese neue Theorie für das physikalische Verständnis der kritischen Reynoldsschen Zahl wohl noch nicht als vollkommen befriedigend anzusprechen ist, so verdient sie doch als neuartiger Versuch auf diesem schwierigen Gebiet volle Beachtung.

Es folgt eine Mitteilung aus dem Aerodynamischen Institut Aachen „Betrachtungen über Ventilströmungen" von B. Eck, in der gezeigt wird, daß die bei einfachen Ebensitzventilen auftretenden beiden Strömungszustände mit Hilfe der von Helmholtz und Kirchhoff ausgebildeten Theorie der Diskontinuitätsflächen behandelt werden können.

In dem Aufsatz „Strömungswiderstand in Rohrleitungen" behandelt R. Biel vor allem den Einfluß der Rauhigkeit auf den Strömungswiderstand in Rohren, wobei sich zeigt, daß neben der „gleichförmigen Rauhigkeit" auch „ungleichförmige Rauhigkeiten" im Rohr maßgebend sein können.

Die Münchner Dissertation von K. Flierl „Der feste Stoß und der Sprengstoß gegen den frei aufliegenden Balken", in der der Nachweis erbracht wird, daß die alte Theorie von Cox über den Biegestoß als sehr gute Näherung anzusehen ist, wird einer kurzen Besprechung unterzogen.

Auf die folgenden drei wärmetechnischen Aufsätze von H. Reiher und K. Cleve „Temperaturmeßfehler bei strömenden Gasen", ferner „Zweckmäßige Bauart von Thermometerrohren für strömende Gase" von E. Schmidt und schließlich „Versuche zur Ermittlung des Strahlungseinflusses auf Pyrometermessungen" von E. Schütz sei hier nur hingewiesen.

In dem Aufsatz „Feinmeßgeräte für Spannungsmessungen an Maschinenteilen" beschreibt Jos. Geiger ein selbst konstruiertes Spiegelmeßgerät zur Bestimmung von Normal- und Schubspannungen auf ganz geringe Meßlängen. Er zeigt die Verwendungsmöglichkeiten seines Apparates und führt als Beispiel die Spannungsmessungen an einem Kolbenoberteil einer 1750-PS-Dieselmaschine der M.A.N. durch.

Von R. Berger werden „Versuche über Durchlässigkeit von Wänden gegen Luftschall" besprochen. Es zeigt sich, daß man dabei zwei Anteile zu unterscheiden hat, nämlich den Teil, der durch Ritzen und Poren hindurchgeht und den anderen Teil, der durch die Biegungsschwingungen der Wand übertragen wird. Schließlich wird in einem letzten Aufsatz von Chr. Rieckhof das bekannte Nupubest- (= Nullpunktbestimmungs-) Geräte besprochen und an einigen Beispielen gezeigt, wie rasch und einfach man sich über die zu erwartenden Biegungsbeanspruchungen eines statisch unbestimmten Systems mit Hilfe dieses Gerätes ein anschauliches Bild verschaffen kann.

Zurückblickend auf das Gebotene wird der Wunsch wach, daß die Einrichtung der Ergänzungshefte eine dauernde bleiben möge, damit sich die wissenschaftlich interessierten Ingenieure über die Entwicklung der Mechanik nach den verschiedenen Seiten, von denen in dem vorliegenden Heft nur einige berührt worden sind, auf dem Laufenden halten können.

L. Föppl.

V. Henri, Structure des Molécules. Gr.-8⁰. 122 S. m. 14 Fig. u. 3 Tafeln. Publications de la Société de Chimie Physique XII. Paris Librairie scientifique J. Hermann. 1925. frc. 20.—.

Sein Ziel, uns in seinen vor der Société de Chimie Physique gehaltenen Vorlesungen „den augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse von den Molekülen" (Einführung) bes. vom Benzol darzulegen, hat der Verfasser voll erreicht; das Büchlein kann allen empfohlen werden, die sich über die Möglichkeiten der Strukturerforschung einen Überblick verschaffen wollen. Auf einen kurzen geschichtlichen Rückblick, in dem er sämtliche nennenswerten Vorschläge für Benzolformeln mit ihren jeweiligen Vorzügen und Nachteilen bringt, folgt ebenfalls in gedrängter Kürze eine Zusammenstellung recht vielseitigen experimentellen Materials, das auf den verschiedensten Wegen uns in mehr oder weniger sicherer Weise Rückschlüsse zu ziehen erlaubt auf die Verteilung der Atome im Molekül, ihre gegenseitigen Abstände, ihre Bewegungsmöglichkeiten und die sie zusammenhaltenden Kräfte. Mit etwas größerer Ausführlichkeit werden dann die Arbeiten des Verfassers über den schrittweisen Übergang der Bandenspektren mit Feinstruktur zum kontinuierlichen Spektrum und über den Zustand der Prädissoziation behandelt. Am Schluß bringt der Verfasser einen neuen Vorschlag für eine Benzol- und eine Naphthalinformel, die ja wohl einige Züge des Röntgen- und des Bandenspektrums dieser Stoffe besser wiedergibt als die früheren Formeln, dafür aber mit einer ganzen Reihe von chemischen Tatsachen nur äußerst gezwungen in Einklang zu bringen ist. Die Behauptung der Existenz von H^{++} Ionen ist wohl nur auf einen Druckfehler zurückzuführen.

K. Schütz.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Professor für Chemie an der Universität Manchester D. H. Baugham zum Leiter der Abteilung für physikalische und anorganische Chemie an der Universität Kairo, Dr. Alexander Robertson zum assistant lecturer an der Universität Manchester, der a. o. Professor an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich Dr. L. Ruzicka zum ord. Professor der organischen Chemie an der Universität Utrecht.

Ehrung: Der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität München Dr. Arnold Sommerfeld wurde zum Ehrenmitglied der Manchester Literary and Philosophical Society ernannt.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Geodäsie und Mathematik an der Technischen Hochschule Dresden Geheimer Hofrat Dr. Bernhard Pattenhausen, der frühere Professor für Astronomie und Mathematik am Polytechnikum Riga Dr. Alexander Beck-Ustni, der frühere Präsident der Harward University in Cambridge Professor der Physik und Chemie Charles William Eliot.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.36, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 19 u. 20. Ausgegeben am 15. Oktober 1926. No. 719—720. Printed in Germany. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Besprechungen:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 19/20. 15. Oktober 1926. Redaktionsschluß für No. 22 am 5. November 1926. 27. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Untersuchungen über den magneto-elektrischen Richteffekt.

Von Aug. Huber.

Einführung.

Zur Ableitung des Curieschen Gesetzes über die Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus benutzt P. Langevin[1]) die Vorstellung, daß ein paramagnetisches Molekül ein mit ihm starr verbundenes magnetisches Moment besitze und daß bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes die Moleküle sich mit ihren magnetischen Achsen nach Maßgabe der Temperaturbewegung in Richtung des Feldes einstellen.

Bringt man somit paramagnetische Moleküle, die zugleich ein elektrisches Moment besitzen, in ein konstantes Magnetfeld, so sollte auf Grund des Langevinschen molekularen Bildes auch eine elektrische Polarisation zustande kommen. Nur dann, wenn beide Momente senkrecht aufeinander stehen, sollte der Effekt fehlen.

Es müßte also möglich sein, solche Moleküle sowohl durch ein konstantes Magnetfeld elektrisch zu richten, als auch durch ein konstantes elektrisches Feld magnetisch einzustellen.

Solche Versuche sind schon von A. Perrier[2]) und Mitarbeitern gemacht worden. Sie schickten einen elektrischen Strom durch ein ferromagnetisches Material und suchten nach einer Magnetisierung in der Stromrichtung. Fraglich ist von vornherein, ob elektrische Atommomente vorhanden sind und ob man mit einer freien Drehbarkeit rechnen darf. Die anfänglich positiven Resultate wurden aber durch spätere genauere Versuche nicht bestätigt[1]).

Dasselbe Ziel hatten Versuche von Szivessy[2]) an anisotropen Flüssigkeiten, deren Moleküle man sich als lange Stäbchen vorstellt, die nach Born[3]) elektrische Dipole sind. Szivessy versuchte, solche Flüssigkeiten dadurch elektrisch zu polarisieren, daß er die Moleküle mittels eines Magnetfeldes einstellte. Obwohl eine magnetische Einstellung nachgewiesen wurde, konnte keine elektrische Einstellung beobachtet werden.

Dieses negative Resultat versuchte L. S. Ornstein[4]) damit zu erklären, daß eine kristalline Flüssigkeit als ein Aggregat von kleinen Kriställchen aufgefaßt werden müsse, so daß in diesem Falle die Orientierung kein molekularer Effekt wäre.

Das Fehlen des elektrischen Richteffektes sowohl bei den Versuchen von A. Perrier wie bei denjenigen von Szivessy darf somit nicht ohne weiteres dahin gedeutet werden, daß das Langevinsche Bild von der molekularen Einstellung der Wirklichkeit widerspreche. Eine einwandfreie Prüfung in dieser Hinsicht kann

1) P. Langevin, Journ. de phys. (4) **4**, 678, 1905.
2) A. Perrier, Arch. de Genève (5) **4**, 373, 1922; A. Perrier u. J. Staring, Arch. de Genève (5) **5**, 333, 1923.

1) A. Perrier u. Borel, Arch. sc. phys. et nat. **7**, 289 u. 375, 1925.
2) Szivessy, Zeitschr. f. Phys. **34**, 474, 1925.
3) Born, Berl. Ber. 1916, S. 614; Born u. Stumpf, Berl. Ber. 1916, S. 1043; Born, Ann. d. Phys. **55**, 221, 1918.
4) L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924.



nur an vollkommen frei beweglichen Molekülen gemacht werden.

Die vorliegende Arbeit hatte als erstes Ziel, den magneto elektrischen Richteffekt an Gasen zu prüfen und ist auf Veranlassung von Herrn Prof. P. Debye entstanden.

I. Teil. Der magneto-elektrische Richteffekt an Gasen.

1. Theorie des Effektes und Methode zu dessen Nachweis.

Unter den wenigen als paramagnetisch bekannten Gasen ist Stickoxyd vielleicht das einzige, dessen Moleküle elektrische Dipole sind. Das Gas wurde in einem Quarzgefäß K zwischen die Pole M eines Weißschen Magneten gebracht. Zwei Kondensatorplatten P, die senkrecht zum Magnetfeld zu beiden Seiten des Quarzgefäßes angebracht waren, standen in Verbindung mit einem Quadrantelektrometer Q. Wenn infolge der magnetischen Einstellung der NO-Moleküle auch eine elektrische Einstellung zustandekommt, so müßte diese eine Potentialdifferenz der beiden Kondensatorplatten bedingen und somit am Elektrometer angezeigt werden.

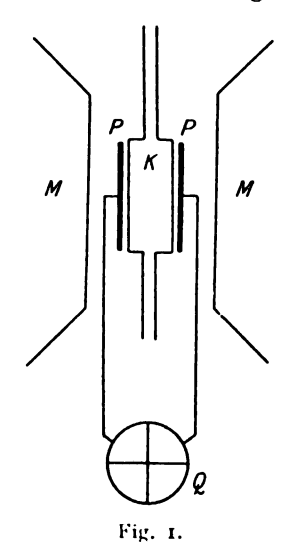


Fig. 1.

Die Größe des erwarteten Effektes ergibt sich in Anlehnung an die Langevinsche Theorie wie folgt:

Das magnetische Moment μ_m eines Moleküls bilde mit der Richtung des Magnetfeldes H den Winkel ϑ, während das elektrische Moment μ_e mit dem magnetischen den Winkel α einschließe. Dann besitzt dieses Molekül in bezug auf das Magnetfeld eine potentielle Energie vom Betrage $-\mu_m \cdot H \cdot \cos\vartheta$ und die Anzahl Moleküle dN, deren magnetisches Moment in den Winkelbereich zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ zeigt, wird nach dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz:

$$dN = \text{const}\, e^{\frac{\mu_m \cdot H \cdot \cos\vartheta}{kT}} \cdot d\Omega,$$

wo $d\Omega$ die Fläche der Kugelzone zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ ist. Um das mittlere Moment eines Moleküls in Richtung H zu finden, muß beachtet werden, daß das elektrische Moment μ_e in bezug auf das magnetische Moment in allen Rotationsstellungen unter dem Winkel α vorkommt. Da aber dem elektrischen Moment bezüglich des konstanten Magnetfeldes keine

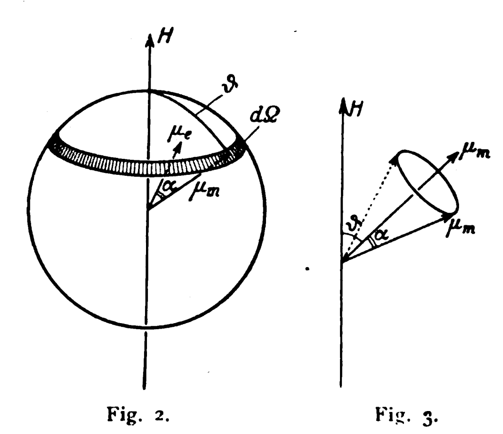


Fig. 2. Fig. 3.

potentielle Energie zukommt, so werden alle diese Lagen gleichwertig sein, so daß das elektrische Moment im Mittel in Richtung H die Komponente $\mu_e \cdot \cos\alpha \cdot \cos\vartheta$ besitzt. Unter Berücksichtigung aller Lagen ϑ des magnetischen Moments folgt für das mittlere elektrische Moment m_e in Richtung H:

$$m_e = \frac{\mu_e \cdot \int e^{\frac{\mu_m \cdot H \cdot \cos\vartheta}{kT}} \cdot \cos\alpha \cdot \cos\vartheta \cdot d\Omega}{\int e^{\frac{\mu_m \cdot H \cdot \cos\vartheta}{kT}} \cdot d\Omega},$$

woraus sich ergibt:

$$m_e = \mu_e \cdot \cos\alpha \left\{ \operatorname{Cotg} x - \frac{1}{x} \right\}, \quad \text{wo } x = \frac{\mu_m \cdot H}{kT}.$$

Ersetzt man für die praktisch erreichbaren magnetischen Feldstärken die Langevinsche Funktion $\operatorname{Cotg} x - \frac{1}{x}$ in bekannter Weise durch ihre erste Näherung $\frac{x}{3}$, so wird

$$m_e = \frac{\mu_e \cdot \mu_m}{3kT} \cdot \cos\alpha \cdot H.$$

Sind im cm³ n Moleküle NO, so ist die erzeugte Polarisation:

$$P = n \cdot \frac{\mu_e \cdot \mu_m}{3kT} \cdot \cos\alpha \cdot H.$$

Diese Polarisation induziert an den Kondensatorplatten eine elektrische Ladung von der Flächendichte $\sigma = P$, woraus für die Quadranten des Elektrometers eine Potentialdifferenz folgt von der Größe

$$V = 300 \cdot \frac{F}{C} \cdot n \cdot \frac{\mu_e \cdot \mu_m}{3kT} \cdot \cos\alpha \cdot H,$$

wobei V in Volt ausgedrückt ist, F die Fläche der Kondensatorplatten und C die Kapazität des Elektrometers bedeutet.

Die benutzten Kondensatorplatten hatten eine Fläche von 7,1 cm², die Kapazität des Elektrometers nebst Zuleitungen wurde zu 300 cm und die magnetische Feldstärke zu 15000 Gauß bestimmt. Setzt man ferner

$$\mu_e = 2 \cdot 10^{-19}\,{}^{1)}, \quad \mu_m = 1{,}7 \cdot 10^{-20}\,{}^{2)},$$
$$k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}, \quad T = 273 + 20$$
und $n = 2{,}4 \cdot 10^{19}$ für $T = 273 + 20$
und $b = 720\,\mathrm{mm}\,Hg$,

so berechnet sich die erwartete Potentialdifferenz für den Fall, daß das elektrische und das magnetische Moment gleichgerichtet sind[3]), zu

$$\underline{V = 72 \cdot 10^{-3}\ \text{Volt}.}$$

2. Die Apparatur und die Versuche an NO.

Die Darstellung des Stickoxyds geschah in einem Kippschen Apparat mittelst verdünnter Salpetersäure und Kupfer. Das erzeugte Gas, welches außer NO auch NO_2 und N_2 enthielt, wurde zur Absorption des Stickstoffdioxydes durch 30 proz. Kalilauge und hernach durch Trockentürme mit $CaCl_2$ und P_2O_5 in das Quarzgefäß geleitet. Dieses konnte andererseits über Kalziumchlorid mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung gesetzt werden. Der Stickstoffgehalt wurde im Mittel zu 5 Proz. bestimmt. Das Quarzgefäß hatte die in Fig. 4 skizzierte Form. Die Kondensatorplatten P waren dünne, auf das Gefäß geklebte Kupferbleche. Um jeglichen elektrostatischen Einfluß von außen zu vermeiden, war das Gefäß in ein mittels Phosphorpentoxyd trocken gehaltenes Messingkästchen eingeschlossen (Fig. 5). Die Kondensatorplatten

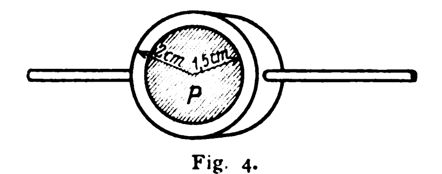


Fig. 4.

wurden durch angedrückte Kupferfedern mit dem Quadrantenelektrometer verbunden. Die Zuleitungen verliefen in Messingrohren und waren durch Bernstein von diesen isoliert. Das Elektrometer stand zum Schutz gegen elektrische und magnetische Einflüsse in einem Eisengehäuse aus 2 cm dicken Wänden. Eine kleinere Öffnung in der Wand gestattete die Beobachtung des Spiegels mit Fernrohr und Skala. Die Nadelspannung wurde von einer Serie von kleinen

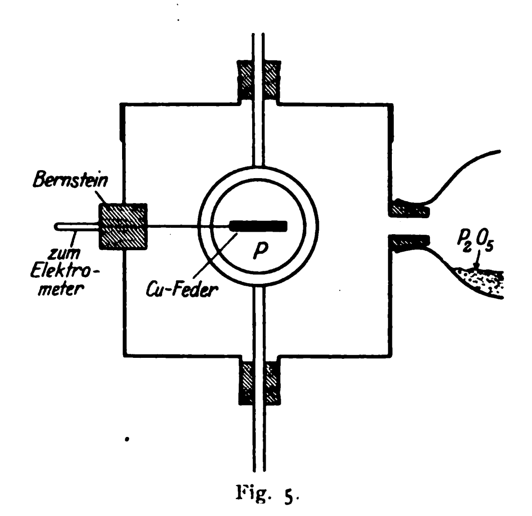


Fig. 5.

Akkumulatorenbatterien zu je 20 Volt geliefert, die in einem Blechkasten eingeschlossen und deren Zuleitungen zur Elektrometernadel wiederum durch Messingrohre geschützt waren. Das Elektrometer wurde in der Quadrantschaltung benutzt, wobei das eine Quadrantenpaar, sowie alle Schutzgehäuse der Apparatur, geerdet waren.

Nach längerem Durchleiten des Stickoxydes durch das Quarzgefäß wurde dieses unter Verbindung mit einem kleinen Phosphorpentoxyd-Behälter abgeschlossen und zur vollkommenen Trocknung während ca. 12 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde die Isolation des ganzen

---

1) Die Dielektrizitätskonstante von NO wurde zusammen mit R. Sänger gemessen. Sie ergab sich zu

$$\varepsilon = 1{,}000763 \text{ für } t = 17{,}4^0 \text{ und } b = 71{,}3\ \mathrm{cm}\ Hg,$$
$$\varepsilon = 1{,}000577 \text{ für } t = 52{,}8^0 \text{ und } b = 71{,}4\ \mathrm{cm}\ Hg.$$

Unter Benutzung der Debyeschen Formel folgt für das elektrische Moment μ_e der Wert $0{,}6 \cdot 10^{-18}$. Messungen bei höheren Temperaturen zeigten Abweichungen von der Linearität mit $\frac{1}{T}$, die voraussichtlich auf eine chemische Reaktion des NO zurückzuführen sind. Es mag deshalb schon der Wert von ε für $t = 52^0$ mit einem gewissen Fehler behaftet sein. Ein Vergleich der Dielektrizitätskonstanten bei 17^0 mit dem Brechungsindex ergab

$$\mu_e = 0{,}2 \cdot 10^{-18}.$$

Obwohl der Absolutwert des Momentes demnach bis auf weiteres erst sehr ungenau bestimmt ist, dürfte die Existenz eines elektrischen Momentes sicher sein.

2) Das magnetische Moment pro Mol wurde von P. Weiß und A. Piccard zu 10156 bestimmt. Siehe A. Piccard, Journ. de phys., Serie 6, 1, 100, 1920

3) Über die Größe von α läßt sich zum voraus keine Aussage machen.

Systems geprüft, indem den Kondensatorplatten eine elektrische Ladung erteilt und der Ausschlag am Elektrometer beobachtet wurde. Dieser Ausschlag zeigte nach 10 Minuten noch keine merkliche Änderung. Ebenso wurde der Kontakt der beiden an die Kondensatorplatten angedrückten Federn geprüft. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug bei 200 Volt Nadelspannung 7—8 Skalenteile pro Millivolt.

Bei Anlegen des Magnetfeldes blieb das Elektrometer vollkommen in Ruhe. Ebenso ergab ein Richtungswechsel des Feldes nicht den geringsten Ausschlag. Diese Versuche wurden sehr oft wiederholt unter stetiger Prüfung der Isolation und der Kontakte und in keinem Fall ließ sich eine elektrische Polarisation des Gases nachweisen. Da bei der angegebenen Empfindlichkeit des Elektrometers $^1/_{10}$ Millivolt noch hätte beobachtet werden können, so fehlt bei Stickoxyd sogar der 700ste Teil der erwarteten elektrischen Einstellung.

3. Die Versuche an Eisenchlorid.

Da außer NO kein paramagnetisches Gas mit Dipolmolekülen bekannt ist, so wurden weitere Versuche an Eisenchloriddampf gemacht. Fe_2Cl_6 sublimiert unter 300° zu einem Dampf, dessen Dichte der Formel Fe_2Cl_6 entspricht. Über 300° beginnt er zu dissoziieren in 2 $FeCl_3$, doch verläuft parallel auch eine Dissoziation zu 2 $FeCl_2 + Cl_2$, die schon bei 400° beträchtlich wird[1]). Vom Molekül $FeCl_3$ ist es seinem Bau nach wahrscheinlich, daß es ein elektrisches Moment besitzt.

Meine Untersuchungen erstreckten sich über das Temperaturintervall von 300° bis 450°; höhere Temperaturen mußten wegen des rasch zunehmenden Druckes vermieden werden.

Da Eisenchlorid sehr hygroskopisch ist, wurde das Quarzgefäß, welches die in Fig. 6 gezeichnete Form besaß, auf folgende Weise gefüllt. Am einen Ende eines Glasrohres (Fig. 7) war ein Kölbchen mit Fe_2Cl_6, am andern Ende das Quarzgefäß angesetzt. Das Rohr konnte ferner mit der Vakuumpumpe und mit einem P_2O_5-Gefäß verbunden werden. Nach Evakuierung des ganzen Systems wurde die Zuleitung zur Pumpe abgeschlossen, während die übrigen Teile zur Trocknung mehrere Tage in Verbindung mit dem Phosphorpentoxyd blieben. Darauf wurde das Ferrichlorid durch Schütteln in das Quarzgefäß gebracht und dieses bei A zugeschmolzen. Das so gefüllte Gefäß wurde in einem Platinofen (Fig. 8) zwischen die Pole des Magneten gebracht. Die Temperaturmessung geschah mit einem Cu-Fe-Thermoelement. Die

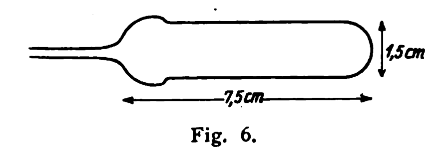


Fig. 6.

Kondensatorplatten waren der zylindrischen Krümmung des Quarzgefäßes angepaßt und dienten zugleich als Träger desselben. Um die

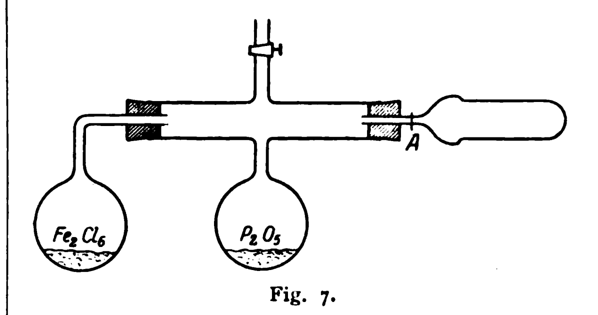


Fig. 7.

Anordnung elektrostatisch zu schützen, war der Ofen innen mit einem Messingrohr ausgekleidet, welches mit den metallenen Abschlüssen der

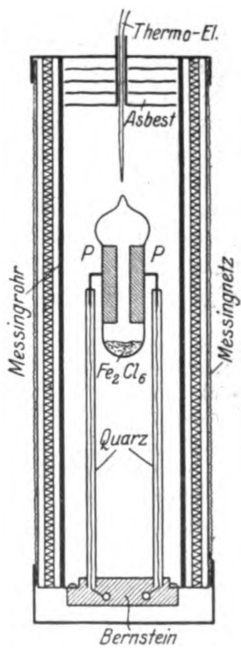


Fig. 8.

Ofenenden geerdet wurde. Der Ofen war außerdem noch von einem feinmaschigen, geerdeten Drahtsieb umgeben. Die Einführung des Thermoelementes geschah durch eine enge Öffnung des oberen Abschlusses. Nachdem die elektrische

1) Sämtliche Angaben über Ferrichlorid sind der Dissertation von E. Stirnemann, E.T.H. Zürich 1925 entnommen.

Isolation geprüft und die Empfindlichkeit des Elektrometers zu 10 Skalenteilen pro Millivolt, die magnetische Feldstärke zu 9000 Gauß gemessen war, wurde bei folgenden Temperaturen nach dem magneto-elektrischen Effekt gesucht:

t in Celsiusgraden	p-Dampfdruck
300	0,6 Atm.
330	1,2
370	2,0
400	3,3
450	5

Die Temperatur wurde vor dem Versuch jeweils 20—30 Minuten konstant gehalten. All diese Versuche ergaben nicht die geringste beobachtbare Potentialdifferenz.

Es fehlt also auch bei $FeCl_3$ jegliche elektrische Einstellung der Moleküle. Dieses negative Resultat kann nicht dadurch erklärt werden, daß die Dissoziation zu 2 $FeCl_3$ zu gering wäre, denn 1 Proz. $FeCl_3$-Moleküle müßte genügen, um einen Effekt von ca. 1 Millivolt zu erzeugen.

II. Teil. Der magneto-elektrische Effekt an verflüssigtem Stickoxyd.

Nach der Vorstellung, daß sich die Moleküle bei ihrer Einstellung im Magnetfeld als Ganzes drehen, sollte man vermuten, daß der magneto-elektrische Effekt auch bei Flüssigkeiten möglich sei. Daher wurde bei verflüssigtem NO nach einer elektrischen Einstellung gesucht. Der Siedepunkt von NO liegt bei ca. -142^0, der Schmelzpunkt bei ca. -150^0.

Die Verflüssigung wurde in folgender Weise vorgenommen: Nachdem das im Kippschen Apparat erzeugte Gas durch Kalilauge von NO_2 befreit worden war, wurde es langsam durch ein Kühlgefäß aus Kupfer geleitet, welches in einem Gemisch von Kohlensäureschnee und Äther stand. Dadurch wurde erreicht, daß das Gas vollkommen trocken und frei von jeglichem NO_2-Gehalt in das Quarzgefäß kam. Dieses befand sich in einem Dewargefäß zwischen den Magnetpolen. Die Anordnung ist in Fig. 9 skizziert. Das Gas wurde erst längere Zeit durch das Quarzgefäß Q geleitet, worauf die Ausflußstelle abgeschlossen wurde, während es andererseits mit der NO-Quelle in Verbindung blieb. Durch Füllen des Dewargefäßes mit flüssiger Luft verfestigte sich das NO im Quarzgefäß und saugte zugleich weiteres Gas an. Damit sich die Zuleitung nicht durch festes NO verstopfte, wurde sie mittels einer Heizspirale erwärmt. Auf diese Weise ließ sich der obere Teil des Gefäßes mit festem NO füllen. Nun wurde die flüssige Luft aus dem Dewargefäß weggepumpt, worauf das NO allmählich schmolz und in den untern Quarzbehälter tropfte, der sich zwischen den Kondensatorplatten befand. Das Ganze war zum Schutz wieder in einem Messingkasten eingeschlossen. der sorgfältig mit Phosphorpentoxyd ausgetrocknet war. Auf die Trocknung dieses Raumes mußte besonders geachtet werden, damit sich an den kalten Zuleitungen zum Elektrometer kein Schnee niederschlug, der die Isolation hätte herabsetzen können.

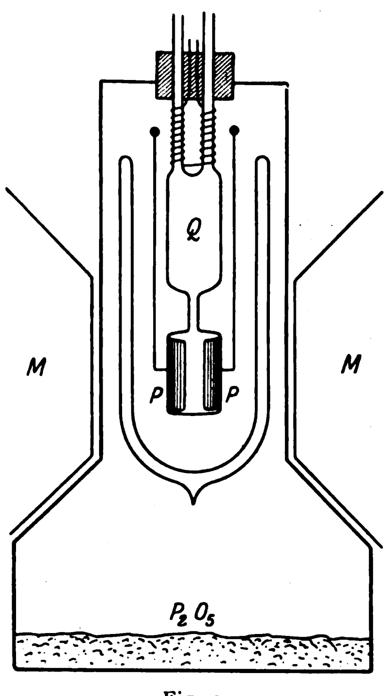


Fig. 9.

Aus diesem Grunde wurden auch die Verbindungsdrähte der Kondensatorplatten mit der äußeren Elektrometerleitung aus Nickelin gewählt, um den Temperaturabfall möglichst in den trocken gehaltenen Kasten zu verlegen. Die Isolation erwies sich dann auch als sehr gut. Um den Verflüssigungsvorgang im geschlossenen Schutzkasten verfolgen zu können, war ein Fenster angebracht, das während der Versuche metallisch überdeckt wurde. Das flüssige NO, eine grüne Flüssigkeit, blieb, ohne merklich zu verdampfen, während etwa 20 Minuten im Quarzgefäß erhalten. Ein längeres Flüssighalten durch Zurücklassen von etwas flüssiger Luft am Boden des Dewargefäßes ging nicht an, weil die verdampfende Luft stets Reibungselektrizität am Quarz erzeugte und dadurch die Messungen verunmöglichte. Die Untersuchungen wurden mit einer Elektrometerempfindlichkeit von 20 Skalenteilen pro Millivolt und einer magnetischen Feldstärke von 10000 Gauß gemacht.

Das Resultat des oft wiederholten Versuches blieb vollkommen negativ, obwohl der erwartete Effekt infolge der größeren Dichte der Flüssigkeit gegenüber dem Gas und der geringeren Temperaturbewegung der Moleküle ein beträchtliches Vielfaches von 70 Millivolt betragen sollte. Damit ist auch bei flüssigem NO das Fehlen einer elektrischen Einstellung der Moleküle nachgewiesen.

III. Teil. Versuche an festen Salzen.

Obwohl man eigentlich erwarten sollte, daß in festen Stoffen von einer freien Drehbarkeit der Moleküle, wie sie der Langevinschen Theorie zugrunde gelegt ist, nicht die Rede sein kann, so zeigten doch die Messungen von Kamerling-Onnes an $Gd_2(SO_4)_3$, daß bis zu der tiefsten erreichten Temperatur von $1{,}31^0$ absolut die Langevinsche Theorie eine genügende Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Suszeptibilitäten ergibt. Es wurden deshalb auch in dieser Arbeit Versuche gemacht, den magneto-elektrischen Richteffekt an festen Substanzen zu finden.

Die Apparatur zur Untersuchung des verflüssigten NO erlaubte zugleich Messungen an festem NO vorzunehmen. Zu diesem Zwecke wurde der untere Teil des Quarzgefäßes mit flüssigem NO gefüllt und dieses durch Abkühlen mit flüssiger Luft verfestigt. Von einer elektrischen Polarisation im Magnetfeld konnte nichts beobachtet werden.

Ebenso verliefen Versuche an festem Fe_2Cl_6 erfolglos. Immerhin muß bemerkt werden, daß man dem Molekül Fe_2Cl_6 wegen seines eventuellen symmetrischen Aufbaues nicht zum vorneherein ein elektrisches Moment zuschreiben darf.

Ein weiterer Versuch wurde mit kristallisiertem $NiSO_4$ gemacht, und zwar mit der gewöhnlichen rhombisch-bisphenoidischen Form, welche mit $7H_2O$ kristallisiert. Das Salz ist paramagnetisch und wird in seinem Kristallaufbau wahrscheinlich Gruppen mit Dipolcharakter besitzen. Das Pulver wurde in einem Gefäß, bestehend aus einem Hartgummiring und zwei metallenen Deckplatten, die zugleich als Kondensatorplatten dienten, in das Schutzgehäuse der Fig. 5 eingesetzt. Die Isolationsprüfung mit dem Elektrometer ergab ein Zurückweichen des Ausschlages um 1 Skalenteil in 10 Sekunden. Diese Leitfähigkeit war nicht der Apparatur eigen, sondern mußte dem $NiSO_4$ zugeschrieben werden. Es wurde versucht, die Isolation zu verbessern, indem dem Nickelsulfat durch langes Stehenlassen unter dem Exikkator das Kristallwasser entzogen wurde. Die Leitfähigkeit blieb jedoch dieselbe. Der elektrische Effekt, in einem Magnetfeld von 15000 Gauß untersucht, fehlte auch bei diesem Salz.

Ein Einzelkristall ergab ebenfalls kein Resultat.

Bekanntlich folgen die meisten paramagnetischen Salze dem Curie-Weißschen Gesetz, in welchem die Temperatur T durch $T - \Theta$ ersetzt ist. Neuerdings hat P. Weiß[1]) auf eine besondere Klasse von Salzen aufmerksam gemacht, die einen von der Temperatur unabhängigen Paramagnetismus besitzen. Es schien von Interesse, auch diese Klasse zu untersuchen. Als Vertreter wurde Ferrocyankalium gewählt. Dieses Salz wurde in derselben Weise wie $NiSO_4$ untersucht. Die Leitfähigkeit betrug ebenfalls 1 Skalenteil in 10 Sekunden. Die gesuchte elektrische Einstellung fehlte auch hier.

IV. Teil. Versuche an enantiomorphen Kristallen.

Nachdem im November 1925[2]) die Versuche an NO-Gas publiziert worden waren, versuchte de Haas in einem Briefe an P. Debye eine mögliche Erklärung für das Fehlen des magneto-elektrischen Effektes zu geben. Die Meinung von de Haas war die, daß Stickoxyd vielleicht aus zwei Sorten von Molekülen bestehen könnte, die beide in gleicher Anzahl im Gas vorhanden wären. Bei den einen sollte das elektrische Moment unter dem Winkel α zum magnetischen geneigt sein, bei den andern unter dem Winkel $\pi - \alpha$ (Fig. 10). Zwei solche Moleküle wären

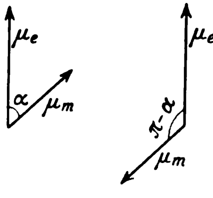


Fig. 10.

spiegelbildlich gleich. Daß vom Standpunkt unseres heutigen Molekülbildes die eine Sorte von Molekülen die Existenz der andern möglich macht, zeigt folgende Überlegung:

Man darf wohl annehmen, daß die Konstitution eines Moleküls vor allem durch die elektrischen Kräfte bestimmt ist. Ein Molekül bestehe aus s Atomen mit den Kernladungszahlen

$$z_1, z_2, \ldots z_p, \quad z_q, \ldots z_s$$

und den Kernmassen

$$m_1, m_2, \ldots m_p, \quad m_q, \ldots m_s$$

1) P. Weiß, C. R. 178, Nr. 26, S. 2146, 1924.
2) Physica (Lorentz-Heft) 5, 377, 1925.



Die Koordinaten der Kerne seien

$$a_1 b_1 c_1,\ a_2 b_2 c_2,\ \ldots\ a_p b_p c_p,\quad a_q b_q c_q,\quad \ldots\ a_s b_s c_s,$$

diejenigen der Elektronen

$$x_1 y_1 z_1,\ x_2 y_2 z_2,\ \ldots\ x_p y_p z_p,\quad x_q y_q z_q,\quad \ldots\ x_s y_s z_s$$

wo

$$n = z_1 + z_2 + \cdots + z_s.$$

Dann lautet für das i-te Elektron die Bewegungsgleichung in der x-Richtung

$$\left.\begin{aligned} & m \cdot \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \\ & = e^2 \cdot \left\{ \sum_{p=1}^{s} \frac{z_p \cdot (x_i - a_p)}{r_{ip}^3} + \sum_{j=1}^{n} \frac{x_i - x_j}{r_{ij}^3} \right\}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Die Bewegungsgleichung für den p-ten Kern lautet für die x-Richtung

$$\left.\begin{aligned} & m_p \cdot \frac{d^2 a_p}{dt^2} = \\ & = e^2 \left\{ \sum_{q=1}^{s} \frac{z_p \cdot z_q \cdot (a_p - a_q)}{r_{pq}^3} + \sum_{i=1}^{n} \frac{z_p (a_p - x_i)}{r_{pi}^3} \right\} \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

In Gleichung (1) ist in der 2. Summe $i = j$, in Gleichung (2) in der 1. Summe $p = q$ auszuschließen.

Entsprechende Gleichungen gelten für die Bewegungen in den beiden andern Koordinaten-Richtungen.

Es sei nun

$$\left.\begin{aligned} x_i &= \varphi_i(t) & a_p &= f_p^1(t) \\ y_i &= \psi_i(t) & b_p &= f_p^2(t) \\ z_i &= \chi_i(t) & c_p &= f_p^3(t) \end{aligned}\right\} \quad (\mathrm{I})$$

ein Lösungssystem, dann werden die Bewegungsgleichungen auch befriedigt durch:

$$\left.\begin{aligned} x_i^* &= -\varphi_i(t) & a_p^* &= -f_p^1(t) \\ y_i^* &= -\psi_i(t) & b_p^* &= -f_p^2(t) \\ z_i^* &= -\chi_i(t) & c_p^* &= -f_p^3(t) \end{aligned}\right\} \cdot \quad (\mathrm{II})$$

Wenn die Gleichungen (I) einem Molekül I entsprechen, dann ist auch das Molekül II zugleich möglich. Da ferner die innere potentielle Energie eines Moleküls nur von den Abständen der Ladungen abhängt und die kinetische Energie eine quadratische Funktion der Geschwindigkeiten ist, so haben beide Moleküle dieselbe Gesamtenergie und kommen daher in gleicher Anzahl im Gas vor.

Dieselbe Betrachtung gilt auch in dem Falle, daß die Kräfte nicht Coulombsche sind, sondern beliebige Funktionen der Abstände der Ladungen voneinander.

Faßt man das magnetische Moment eines Moleküls als Folge der Elektronenbahnen auf, so ist seine Größe und Richtung gegeben durch

$$m_m = \frac{e}{2c} \sum_{i=1}^{n} \overline{[\mathfrak{r}_i, \mathfrak{v}_i]}, \quad (3)$$

wo $\mathfrak{r}_i$ der momentane Radiusvektor des i-ten Elektrons von einem beliebig gewählten Aufpunkt und $\mathfrak{v}_i$ die momentane Geschwindigkeit des Elektrons ist. Vom Vektorprodukt ist der zeitliche Mittelwert zu nehmen. Für die x-Komponente des magnetischen Momentes folgt

$$(m_m)_x = \frac{e}{2c} \sum_{i=1}^{n} \overline{(y_i \dot{z}_i - z_i \dot{y}_i)}. \quad (4)$$

Für das elektrische Moment in der x-Richtung ergibt sich

$$(m_e)_x = e \left\{ \sum_{p=1}^{s} z_p \cdot \bar{a}_p - \sum_{i=1}^{n} \bar{x}_i \right\}. \quad (5)$$

Aus (4) und (5) ist ersichtlich, daß die Moleküle I und II gleiche magnetische, jedoch entgegengesetzt gleiche elektrische Momente besitzen. Die Moleküle I und II entsprechen also den in Fig. 10 dargestellten. Damit ist gezeigt, daß die beiden von de Haas erwähnten Modifikationen eines Moleküls durchaus möglich sind.

Da nun die potentielle Energie eines Moleküls im Magnetfeld vom elektrischen Moment nicht abhängt, so werden nach dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip beide Molekülsorten dieselbe Verteilung bezüglich der magnetischen Einstellung aufweisen und somit in ihrer Gesamtheit keine elektrische Polarisation ergeben.

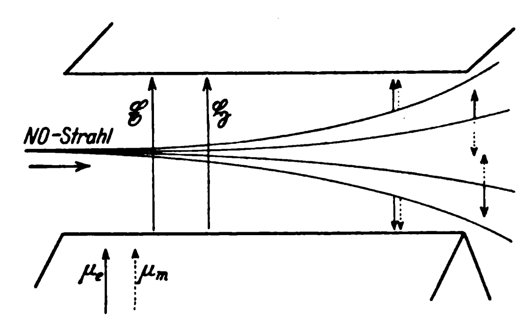


Fig. 11.

Zur Entscheidung der Frage, ob NO ein Gemisch ist von solchen Molekülen, schlägt de Haas folgendes Experiment vor:

Zwischen einer Schneide und einer Platte wird sowohl ein inhomogenes elektrisches als auch zugleich ein inhomogenes magnetisches Feld angelegt. Diese werden einen parallel zur Schneide verlaufenden NO-Strahl in vier Teilstrahlen zerlegen (Fig. 11), von denen die beiden

mittleren nur die eine Sorte von Molekülen, die beiden äußeren die andere Sorte enthalten. Durch Ausblenden der zwei mittleren Strahlen würde man ein einheitliches Gas erhalten. Der Versuch wird voraussichtlich von Herrn de Haas ausgeführt werden. Angeregt durch diese Bemerkung machten wir zwei weitere Experimente ähnlicher Tendenz.

Man könnte sich denken, daß es vielleicht in der Natur schon Fälle gibt, wo die beiden enantiomorphen Moleküle getrennt vorkommen. Ein Analogon dazu hat man z. B. bei den optisch aktiven Substanzen in der Rechts- und Linksweinsäure. Unter den paramagnetischen Substanzen gibt es nun Salze, welche enantiomorph kristallisieren. Vielleicht könnte es sein, daß diese Salze ein Gemisch von solchen Molekülen wären, und daß die Moleküle I die eine, die Moleküle II die andere Kristallform aufbauen. Es wurden deshalb Kristalle aus $NiSO_4$ und $NiSeO_4$ hergestellt. Beide Salze sind paramagnetisch. $NiSO_4$ kristallisiert zwischen 30° und 40° Celsius tetragonal-trapezoedrisch mit 6 Molekülen H_2O[1]), während $NiSeO_4$ bei jeder Temperatur in der gleichen Kristallklasse ebenfalls mit 6 H_2O kristallisiert[2]). Die Kristalle erhält man in zwei enantiomorphen Ausbildungen. Die künstlich erzeugten Kristalle hatten lineare Dimensionen von 1 bis 2 cm und waren gut ausgebildet. Sie wurden in einem Magnetfeld von 10000 Gauß untersucht, doch konnte auch an ihnen keine elektrische Einstellung der Moleküle beobachtet werden. Selbstverständlich ist dieses Resultat kein Beweis gegen die de Haassche Vermutung. Wenn auch die beiden Molekülsorten bei NO vorhanden wären, so müßte dies bei $NiSO_4$ und $NiSeO_4$ nicht auch der Fall sein. Auch die Vermutung, daß sich die eine enantiomorphe Modifikation der Kristalle nur aus gleichartigen Molekülen aufbauen würde, ist eine reine Spekulation und zudem könnte das Fehlen des magneto-elektrischen Feldes dadurch erklärt werden, daß die Moleküle im festen Körper nicht frei beweglich sind. Die beiden Versuche würden nur dann zu einer positiven Aussage führen, wenn sich bei ihnen wirklich eine elektrische Polarisation ergäbe. Es wird dem von de Haas vorgeschlagenen Versuch vorbehalten bleiben, über die Frage nach zweierlei Molekülen des NO zu entscheiden. Es scheint jedoch sehr unwahrscheinlich zu sein, daß das durchwegs negative Resultat des magneto-elektrischen Richteffektes auf diesen Umstand zurückzuführen ist.

1) P. Groth, Chem. Kristallographie, II. Teil, S. 423.
2) P. Groth, Chem. Kristallographie, II. Teil, S. 426.

V. Teil. Betrachtungen über die magnetische Erregung.

Der negative Verlauf aller Versuche, paramagnetische Moleküle mit gleichzeitigen elektrischen Dipolen durch ein konstantes Magnetfeld elektrisch zu richten, deutet wohl darauf hin, daß man das Bild von der molekularen Einstellung, wie es der klassischen Langevinschen Theorie zugrundeliegt, durch etwas anderes zu ersetzen hat. Der Umstand, daß jene Vorstellung wirklich zum Curieschen Gesetz führt, ist keine Stütze für die Richtigkeit des benutzten Modells. So hat P. Debye[1]) z. B. gezeigt, daß man das Curiesche Gesetz auch erhält, ohne spezielle Vorstellungen über die magnetische Erregung zu benutzen, wenn nur die potentielle Energie eines Moleküls bezüglich des Magnetfeldes sich darstellen läßt durch eine Entwicklung von der Form

$$-\mu_i \cdot H - \frac{\alpha_i}{2} \cdot H^2 + \cdots,$$

wo der Koeffizient μ_i nicht Null sein darf und die Moleküle gänzlich unabhängig voneinander sein müssen.

Aber nicht nur das Fehlen des magneto-elektrischen Effektes legt die Unhaltbarkeit des Langevinschen speziellen Bildes nahe, sondern auch die Merkwürdigkeit, daß das Curiesche Gesetz selbst in festen Körpern angenähert gilt, wo doch an eine freie Drehbarkeit der Moleküle nicht zu denken ist. Diese letztere Tatsache hat schon unter anderen W. Lenz[2]) veranlaßt, ein Magnetisierungsgesetz auf anderer Grundlage abzuleiten. Er nimmt an, daß das magnetische Moment an eine Gleichgewichtslage so gebunden sei, daß seine potentielle Energie für die Abweichungen α und $\pi - \alpha$ aus dieser Nullage dieselbe ist. Dann wird das Moment neben Schwingungen um die Gleichgewichtslage auch Umklappungen ausführen. Im feldlosen Zustande sind beide Lagen gleich wahrscheinlich, so daß keine Magnetisierung beobachtet wird. Sobald aber ein Magnetfeld angelegt ist, werden die beiden Lagen des Momentes entsprechend ihrer verschiedenen potentiellen Energie bezüglich des Feldes nach der Boltzmannschen Verteilung auftreten, d. h. es kommt eine Magnetisierung in Richtung des Feldes zustande. Er berechnet dann den speziellen einfachen Fall, daß die Feldrichtung zugleich die Richtung der Nullage ist und daß das magnetische Moment nur die zwei Lagen $\alpha = 0$ und $\alpha = \pi$ annimmt.

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **27**, 67, 1926.
2) W. Lenz, Physik. Zeitschr. **21**, 613, 1920.

Damit erhält Lenz für das mittlere Moment

$$\overline{m} = \mu_m \cdot \mathfrak{T}g\left(\frac{\mu_m \cdot H}{kT}\right),$$

woraus für kleine Werte von $\frac{H}{T}$ das Curiesche Gesetz folgt.

Wie man sich den Umklappungsvorgang des Momentes vorzustellen hat, sagt Lenz nicht. Vielleicht wäre er im Sinne von P. Ehrenfest[1]) aufzufassen, der annimmt, daß ein Elektron die Möglichkeit haben soll, den Umlaufssinn in seiner Bahn zu ändern, eventuell in Verbindung mit einem Zwischensprung über eine andere Quantenbahn.

Was mir jedoch in diesem Zusammenhange wesentlich scheint, ist das, daß auch die Lenzsche spezielle Berechnung nur scheinbar um die freie Drehbarkeit der Moleküle herumkommt, indem sie dafür fordert, daß die vorausgesetzten Gleichgewichtslagen der magnetischen Momente die Richtung des äußeren Feldes besitzen.

Die Ehrenfestsche Behandlung des Problems zeigt kleine Abweichungen von der Lenzschen. In jedem Atom soll es nur eine Richtung und die entgegengesetzte geben, in welche das magnetische Moment gerichtet sein kann. Im Falle eines kristallinen Pulvers sind überdies alle jene Richtungen gleichmäßig über den Raum verteilt. Die Umklappungen des magnetischen Momentes in den Gleichgewichtslagen werden erklärt durch die Möglichkeit der Elektronen, den Umlaufssinn in ihren Bahnen ändern zu können. Indem Ehrenfest die Verteilung der Rechts- und Linksumläufe statistisch berechnet, kommt auch er zum Curieschen Gesetz.

Zu dieser Theorie ist zu bemerken, daß das äußere Feld auf jede Elektronenbahn ein mechanisches Drehmoment ausübt, was bei freien Molekülen zur Folge hat, daß sie sich als Ganzes drehen müssen. Aus dieser Theorie würde also, wenigstens für den Fall eines Gases, ein positiver magneto-elektrischer Effekt folgen.

Hält man an der Möglichkeit von Umklappungen fest, dann ist das Fehlen eines Richteffektes nur einzusehen, wenn die für das magnetische Moment verantwortlichen Elektronenbahnen vollkommen unabhängig vom Atomreste sind. Die magnetische Erregung scheint sich daher wesentlich zu unterscheiden von der elektrischen, wo wirklich die Moleküle eingestellt werden. Dieser Unterschied kommt unter anderem deutlich darin zum Ausdruck, daß das Debyesche Gesetz der Dielektrizität für feste Körper nicht gilt, während das Curiesche Gesetz seine Gültigkeit wenigstens näherungsweise auch dort beibehält, wo wir an eine freie Drehbarkeit der Moleküle nicht glauben können.

1) P. Ehrenfest, Comm. phys. Labor. Leiden, Supplement Nr. 44. S. 55.

Es sieht also heute so aus, als ob die ursprüngliche Langevinsche Theorie mit wesentlich größerer Berechtigung anwendbar ist für den Fall der Parelektrizität als für den des Paramagnetismus.

Die Arbeit wurde ausgeführt im Physikal. Institut der Eidg. Techn. Hochschule. Herrn Prof. Dr. P. Debye, auf dessen Gedanken die Arbeit zurückgeht, möchte ich für sein stets förderndes Interesse meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Zürich, 22. Juni 1926.

(Eingegangen 27. Juli 1926.)

Über die Verwandlung eines Linienspektrums in ein kontinuierliches Spektrum bei Durchgang durch eine Absorptionslösung von gewissen kritischen Dichten.

Von Satyendra Ray.

Im Jahre 1921 hat der Verfasser in einer Abhandlung aus dem Physikalischen Institut der Wiener Universität „Über die Wellengeschwindigkeit längs Faradayscher Kraftlinien"[1]) festgestellt, daß die Lichtgeschwindigkeit nicht von der Amplitude unabhängig sein kann, so wie auch die Schallgeschwindigkeit nicht von der Amplitude unabhängig ist.

Aus dem Ausdruck für die Lichtgeschwindigkeit, als Funktion der Amplitude und Wellenlänge, folgt, daß, falls experimentell Konstanz der Lichtgeschwindigkeit festgestellt ist, daß dann das Verhältnis a/λ zwischen der Amplitude und der Wellenlänge für jede Schwingungszahl konstant bleiben muß. Mit anderen Worten: alle Wellen sind physikalisch „ähnlich" in geometrischem Sinne.

Nun nimmt man an, daß „weißes Licht" wesentlich ein Ätherpuls ist, und daß die Farbe „erst entsteht" durch das Gitter oder durch das Dispersionsmedium. Die Entstehung der Farbe durch das Gitter ist leicht verständlich, als eine Wirkung ähnlich der Erzeugung eines musikalischen Tones durch die Reflexion eines Schallpulses von einer Reihe von Palisaden. Die Entstehung der Farbe beim Durchgang durch ein Dispersionsmedium kann betrachtet werden als verursacht durch die Änderung im Werte von a/λ für die verschiedenen Fourier-Komponenten

1) Zeitschr. f. Phys. 8, 112, 1921.



des weißen Lichtes, welche von dem „eigentlichen Werte“ des Verhältnissses abweichen um den zur Erzielung gleicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit für die verschiedenen Komponenten notwendigen Betrag. Diese Änderung wird verursacht durch mehr oder weniger vollständige Resonanz der materiellen Partikeln des Mediums mit den Ätherschwingungen; dabei wird Energie aus den Ätherschwingungen absorbiert, wodurch die Amplitude der Ätherschwingungen sich ändert und damit die Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

Um diese Vorstellung zu prüfen, wurde *Na*-Licht, (später ein *Ne*-Rohr) benutzt und das Spektrum mit einem Hilger-Quarzspektrographen photographiert. Änderungen in der Amplitude wurden erzeugt durch den Durchgang des Lichtes durch eine Rhodaminlösung, welche einen Absorptionsstreifen in dem *D*- Liniengebiet besitzt. Das Resultat war folgendes: Bei verschiedenen Dichten der Rhodaminlösung wurden die Linien an verschiedenen Stellen beobachtet.

Fig. 1 gibt eine Skizze der experimentellen Anordnung. Die Rhodaminlösung befindet sich in einem Glastrog mit parallelen Wänden unmittelbar vor dem Spalt. Die Dicke der absorbierenden Lösung war 1 cm, und als Ausgangslösung wurde eine konzentrierte Rhodaminlösung genommen. Nachdem eine Aufnahme gemacht war, wurde mittels einer kleinen Pipette eine kleine Menge der Lösung entfernt und durch reines Wasser ersetzt. Die nächste Aufnahme wurde mit dieser verdünnten Absorptionslösung gemacht. Dieser Vorgang wurde wiederholt und so entstand eine Reihe von Spektren übereinander, wie sie in Fig. 2 oder 5 an den mitreproduzierten Wellenlängenskalen zu erkennen sind. Der Versuch wurde ursprünglich angestellt, um einen theoretisch vom Verfasser erwarteten Verschiebungseffekt zu finden. Zu Beginn der Versuche bei den ersten Aufnahmen wurde die Verdünnung in größeren Schritten vorgenommen; jedesmal zwischen zwei Aufnahmen viermalige Entnahme von Lösung. Dabei geschah es, daß auf einer der ersten Aufnahmen mit der Neonröhre sich nicht nur eine allmähliche Verschiebung zeigte, sondern noch zwei plötzliche Verschiebungen auftraten, die einer ungefähr 10 proz. Wellenlängenänderung entsprachen. Der Verfasser schickte diese Aufnahmen an die Royal Society London und fuhr fort, die Verschiebung in der Nähe dieser Konzentration mit langsamerer Änderung der Konzentration weiter zu untersuchen, da er vermutete, daß die erwähnten großen Wellenlängenänderungen ins Unendliche verlaufende Zweige andeuten könnten.

Später wurde ein Neonrohr benutzt, weil es viele Linien in dem *D*-Liniengebiete liefert. Bei gewissen bestimmten Dichten der Lösung findet man, daß das Linienspektrum des Neon sich in ein kontinuierliches Spektrum verwandelt, welches von $\lambda = 2000$ A.-E. auf der linken Seite bis zu $\lambda = 7000$ A.-E. an der rechten Seite sich erstreckt.

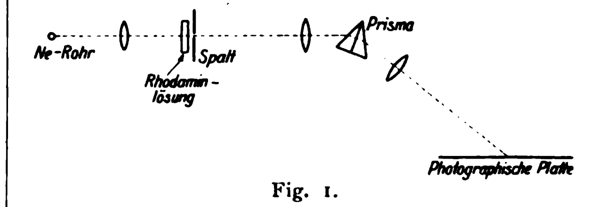


Fig. 1.

Fig. 2 zeigt eine Aufnahme, auf der zwei Zweige, je einer gegen das infrarote und einer gegen das ultraviolette Ende, auf demselben

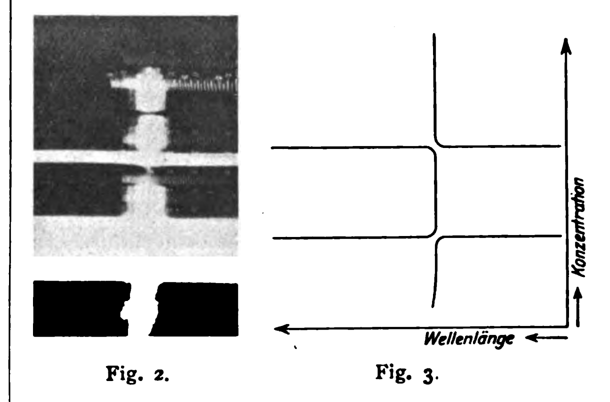


Fig. 2. Fig. 3.

Film erhalten wurden. Fig. 3 zeigt ein Schema des Effektes, wobei die kleineren Verschiebungen zwischen und außerhalb dieser ins Unendliche laufenden Zweige unberücksichtigt blieben. Ganz dieselbe Erscheinung wird auch mit *Na*-Licht beobachtet.

Wer mit dem Spektrograph gearbeitet hat, weiß, wie schwer es ist, gewisse Erscheinungen zu reproduzieren, weil wir nicht alle Umstände genau kontrollieren können, welche für diese Zwecke notwendig sind. Z. B. haben viele Forscher nicht ganz dieselben Veränderungen in der Wellenlänge bei verschiedenen Anregungsbedingungen in Vakuumröhren beobachtet, wie Exner und Haschek in Wien. Ein anderes Beispiel gibt Humphrey über das Phänomen der Doppelumkehrung[1]): I do not know how many photographs I have taken of arc spectra but certainly several thousand, and practically of all known elements that can be so used... Still with all changes I never have observed a single case of double reversal, and only a few of my plates gave any evidence of it. Besides in each

1) Astrophys. Journ. XVIII, S 204



of these few the phenomenon, I am convinced, was entirely spurious."

In Luknow ist es uns gelungen, bei insgesamt 36 Filmen, die wir benutzen konnten, auf vier Filmen, einmal mit *Na*-Flamme und dreimal mit Neonrohr, eine Verwandlung des Linienspektrums in ein kontinuierliches Spektrum zu photographieren, wenn das Licht durch eine Lösung von gewissen bestimmten Konzentrationen gegangen war. Damit nicht eine zufällige Beleuchtung durch die Skalenlampe uns dieses Phänomen vortäuschte, wurde stets eine Glasplatte zwischen die Kontakte des Skalenlampenschalters eingesetzt, welche nur im Augenblick der Skalenbeleuchtung weggenommen wurde. Von der Wirklichkeit der erhaltenen Effekte überzeugt man sich leicht, wenn man den Schnitt des Linienspektrums mit dem entstandenen kontinuierlichen Spektrum betrachtet, oder die Krümmung

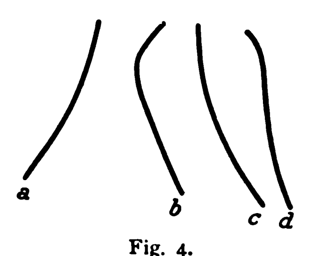


Fig. 4.

der Linien unmittelbar vor und nach der Umwandlung. Bei einer Aufnahme wurde ein feines schmales kontinuierliches Band erhalten, das etwa in $^4/_5$ der Höhe der Linie ansetzte. Dabei bog die Linie von oben scharf gegen das Infrarot, von unten scharf gegen das Ultraviolett um. Offenbar fanden in diesem Falle die Spektrallinien in dem Konzentrationsgefälle, das sich unter dem Einfluß der Gravitation in der Lösung herstellte, in der betreffenden Höhe die geeignete Konzentration für die Umwandung in das kontinuierliche Spektrum vor. Andeutungen dieses Verhaltens sind in Fig. 2 zu sehen, die man zu dem Zwecke mit dem daneben stehenden Schema vergleichen möge. Fig. 2 ist die Reproduktion eines mit der Neonröhre aufgenommenen Films, sie zeigt zwei solcher ins Infrarot bzw. Ultraviolett verlaufender Zweige.

Die Umwandlung der längeren Wellenlänge in kleinere Wellenlängen ist zwar eine schwierige Frage für die Quantentheorie. Aber man kann die Schwierigkeit möglicherweise erklären, wenn man die scheinbare Zunahme der Schwingungszahlen als eine Abnahme der Fortpflanzungsgeschwindigkeit betrachten dürfte. In Quarz ist für $\lambda = 2000$ A.-E. $n = 1{,}64$ und für $\lambda = 7000$ A.-E. $n = 1{,}54$. Wenn demnach die *Na*-Linie bis zum Ende der photographischen Platte nach links sich verbreitert, so bedeutet das nur eine Abnahme von 7 Proz. in der Wellengeschwindigkeit und nicht eine Zunahme der Schwingungszahl um drei Oktaven.

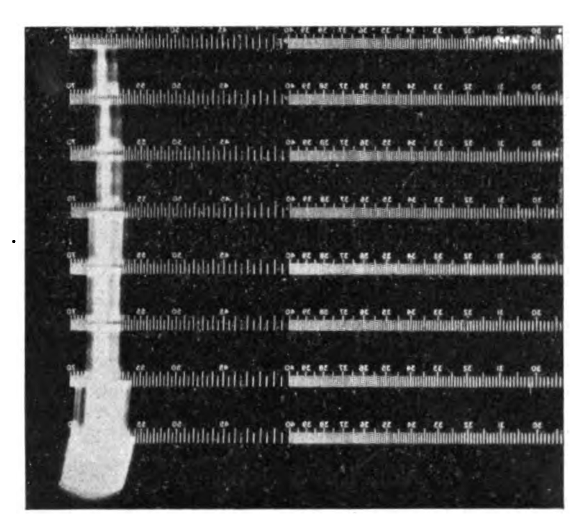


Fig. 5.

Die in der Richtung zum Infrarot verlaufenden Zweige kann man erklären als verursacht durch die von der Resonanzabsorption herrührende große Amplitude der materiellen Partikel.

Einige weitere interessante Beobachtungen dieses Phänomens mögen noch mitgeteilt werden.

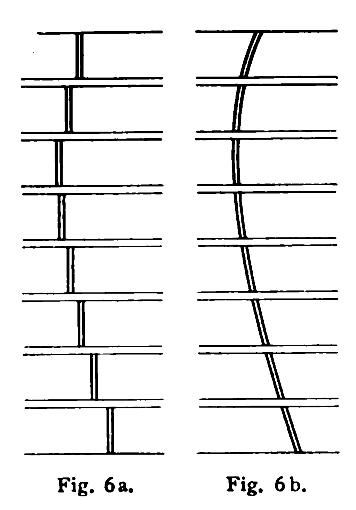


Fig. 6a. Fig. 6b.

Unter Umständen erscheinen die Spektrallinien auf der Platte gekrümmt. Die Krümmung der Spektrallinien scheint durch Betrachtungen der geometrischen Optik nicht hinreichend erklärt werden zu können. Die Krümmung der Linie, besonders bei der ersten Aufnahme an jedem Morgen, wenn die Konzentration der Lösung durch Ruhe während der Nacht für mehr als

zwölf Stunden sich nach einem Exponentialgesetz hatte einstellen können, ist äußerst interessant. Einige Formen der Linienkrümmung, die ich so erhalten habe, sind in Fig. 4 abgebildet. Eine einzige Aufnahme zeigt uns also den Effekt der Verschiebung mit der Absorption. In den aufeinanderfolgenden Aufnahmen auf dem Film erhalten wir eine treppenförmige Verschiebung der Lage der Spektrallinien, wie sie Fig. 5 u. 6a zeigt. Eine Umkehr der Stromrichtung in der Neonröhre läßt die einzelnen Linien gekrümmt erscheinen, wie es Fig. 6b zeigt. Das ist ebenfalls ein interessantes vorläufig natürlich ganz unerklärtes Ergebnis.

(Eingegangen 25. Mai 1926.)

Die Kurve idealer Ausdehnung.

Von Léon Schames.

In einer früheren Notiz[1]) haben wir auf die Bedeutung der Kurve idealer Ausdehnung aufmerksam gemacht, welche diese für die Ableitung der Zustandsgleichung aus der spezifischen Wärme hat. Aus den Messungen Amagats an Wasserstoff konnten wir den empirischen Verlauf dieser Kurve festlegen und schien es damals, daß sie parabolischen Charakter habe. Inzwischen haben wir jedoch noch das Gebiet hoher Drucke durchforscht und fanden sowohl aus den Amagatschen, als auch aus den Bridgmanschen[2]) Messungen, daß die Kurve idealer Ausdehnung in Wirklichkeit hyperbolischen Charakter hat, was wir in folgendem zeigen und diskutieren wollen.

Die Kurve idealer Ausdehnung ist definiert durch die Beziehung

$$\frac{p}{R}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 1;$$

wir haben also den Verlauf der Größe $\frac{p}{R}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ zu untersuchen. Im Avogadroschen Zustand ($p = 0$, $v = \infty$) ist die Größe gleich 1, so daß dieser Zustand einen Zweig unserer Kurve darstellt. Nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung wird

$$\frac{p}{R}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{1 - \frac{a}{p v^2}\left(1 - 2\frac{b}{v}\right)},$$

es nimmt also hiernach unsere Größe, vom Avogadroschen Zustand ausgehend, mit wachsender Dichte erst zu, dann ab und geht für $v = 2b$ wieder durch 1 hindurch. Diese Isochore ($v = 2b$) stellt also nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung die Kurve idealer Ausdehnung dar. Für noch dichtere Zustände nimmt dann unsere Größe weiter ab, bis zum Grenzwert (für $v = b$) von

$$\frac{1}{1 + \frac{a}{p v^2}}.$$

Wir werden sehen, daß der wirkliche Verlauf wesentlich anders ist, als sich so nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung erwarten läßt. Die Messungen an Wasserstoff von Amagat zwischen 0 und 99,25° C bis 1000 Atm. und diejenigen von Bridgman zwischen 30 und 65° von 3000 bis 13000 kg/cm², lassen sich unter Zuhilfenahme der Amagatschen Messungen von 1000—2700 Atm. (bei einer Temperatur von 0—47,3°) gut zur Zeichnung einer durchgehenden Isothermen benutzen. Die betr. Daten sind hier in den Tabellen zusammengestellt:

$t_m = 49,6^0$		$t_m = 23,6^0$		$t_m = 47,5^0$	
p_{Atm}	$\frac{p}{R}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	p_{Atm}	$\frac{p}{R}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	$p_{\text{kg/cm}^2}$	$\frac{p}{R}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$
150	1,029	1000	0,970	3000	1,07
200	1,032	1100	0,940	4000	1,38
250	1,037	1200	0,949	5000	1,65
300	1,037	1300	0,949	6000	1,78
350	1,036	1400	0,961	7000	1,99
400	1,034	1500	0,979	8000	2,16
450	1,032	1600	0,992	9000	2,74
500	1,030	1700	0,997	10000	3,24
550	1,029	1800	0,999	11000	3,79
600	1,025	1900	0,999	12000	4,62
650	1,020	2000	0,997	13000	5,63
700	1,020	2100	1,001		
750	1,027	2200	1,002		
800	1,020	2300	1,017		
850	1,017	2400	1,011		
900	1,017	2500	1,011		
950	1,013	2600	1,005		
1000	1,027	2700	1,013		

Die graphische Auswertung dieser empirischen Resultate (Fig. 1) führt zur ausgezogenen Isothermen für etwa 48,5° und zur punktierten Hilfsisothermen von 23,6°. Die Schnittpunkte dieser Isothermen mit der Abszissenachse geben uns vier Punkte A, C, D, E der Kurve idealer Ausdehnung. Außer diesen hatten wir früher schon zwei weitere bestimmt, die wir zusammen jetzt zur Festlegung der Kurve idealer Ausdehnung benutzen (Kreise der Fig. 2). Wir haben (ebenso wie früher l. c.) in Fig. 2 auch die van der Waalssche Isochore $v_w = 2b$ eingezeichnet; wie schon aus obiger Diskussion folgt, ist nach van der Waals zwischen der Abszissenachse und

1) L. Schames, Physik. Zeitschr. **26**, 731, 1925.
2) P. W. Bridgman, Proc. of Amer. Ac. of Arts a. Sc. **59**, 173, 1924.

dieser Isochoren $\frac{p}{R}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p > 1$, während oberhalb $v = 26$, $\frac{p}{R}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < 1$. In Wirklichkeit hingegen sehen wir, daß das Zustandsgebiet

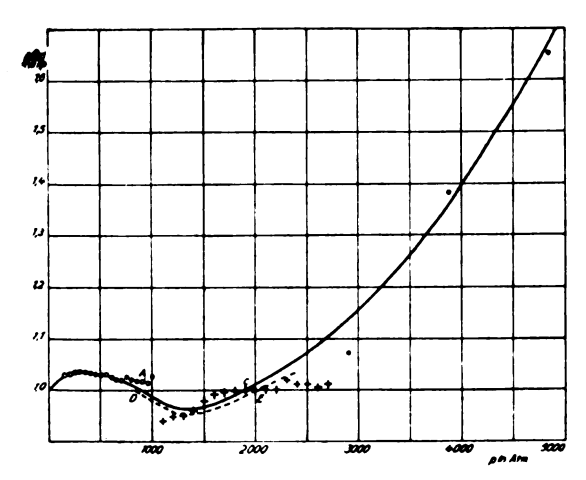


Fig. 1.

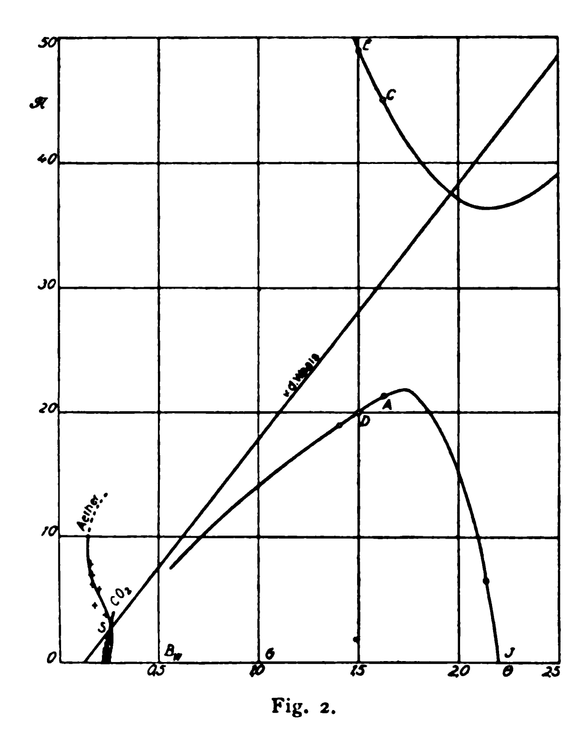


Fig. 2.

durch die Kurve der idealen Ausdehnung in drei Gebiete geteilt wird, und daß diese Kurve Hyperbelcharakter hat: in dem Gebiet zwischen der Abszissenachse und dem unteren Ast ACJ (wobei J der Joulepunkt ist) ist $\frac{p}{R}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p > 1$, zwischen den beiden Ästen ist $\frac{p}{R}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p > 1$ und oberhalb des oberen Astes DEZ ist wieder $\frac{p}{R}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p > 1$.

Zum Schluß wollen wir noch sehen, inwieweit sich das Gesetz der übereinstimmenden Zustände für die Kurve idealer Ausdehnung bestätigt. Aus den Bridgmanschen Messungen für He extrapoliert man leicht den Punkt $t = 62{,}5^0$ C; $p = 2100$ kg/cm², oder in unseren reduzierten Einheiten, $\Theta = 8{,}65$; $\pi = 287$, einen Punkt, der also weit außerhalb unserer Figur liegt, und zwar auf dem oberen Ast.

Den unteren Ast in der Nähe des dreifachen[1]) Schnittpunktes S kann man durch die Messungen Bridgmans, Macks, Ramsays und Youngs für Äther und diejenigen Amagats für CO_2 ein längeres Stück hindurch verfolgen. Während der Punkt S für die verschiedenen Substanzen ziemlich gut korrespondiert, zeigt die verschiedene Neigung der Kurven in diesem Punkt (siehe Fig. 2) individuelle Verschiedenheit an und auch für den Joulepunkt müssen wir eine solche erwarten.

Äther.

p_{kg/cm^2}	t^0 C	π	Θ	
1100	20	7,83	0,15	B
970	40	6,91	0,16	
872,5	60	6,20	0,17	
625	80	4,45	0,18	
816,7	126	5,87	0,204	M
536,5	199	3,82	0,241	
54,6	197	0,388	0,24	R und Y
49,1	193,4	0,350	0,238	
40,9	187	0,291	0,235	

Kohlensäure.

$p_{Atm.}$	t^0 C	π	Θ
608	85	2,37	0,258
450	75	1,75	0,249
325	65	1,265	0,242
262	55	1,02	0,235
170	45	0,66	0,227

Während die Punkte für CO_2 im beobachteten Gebiet sehr angenähert auf einer Geraden liegen, zeigen diejenigen für Äther einen rückläufigen Charakter; jedoch erkennt man auch hier ihre Tendenz zum normalen Joulepunkt hin, wie punktiert angedeutet.

1) L. Schames, l. c.; früher als Schnittpunkt M bezeichnet. Ann. d. Phys. 57, 324, 1918.

Hohwald (Elsaß), 6. August 1926.

(Eingegangen 8. August 1926.)



Die ponderomotorischen Kräfte auf ein Dielektrikum.

Von W. Dällenbach.

Die Herleitung eines vom klassischen abweichenden Ausdruckes für die ponderomotorischen Kräfte auf ein ruhendes Dielektrikum in einem zeitlich konstanten elektrischen Felde, über die ich früher einmal im Zürcher Kolloquium vorgetragen, hatte ich nicht veröffentlichen wollen, weil beim Zusammenstellen der Literatur sich zeigte, daß von H. A. Lorentz[1]) in seiner Elektronentheorie bereits dasselbe Resultat angegeben worden ist. Vor kurzem hat dieser Ausdruck für die Kraftdichte eine moderne Anwendung gefunden[2]). Dieser und die weiteren Umstände, daß die Ableitung von Lorentz nicht ganz übersichtlich ist und bei ihm auch eine Erklärung dafür fehlt, weswegen die klassische Ableitung, bei welcher die mit einer virtuellen Verzerrung des Dielektrikums verbundene Variation der Feldenergie gleich der Arbeit der Kraftdichte gesetzt wird, notwendigerweise zu einem falschen Resultat führen muß, sprechen dafür, hier einiges zur Kritik der klassischen Ableitung und dann doch eine einfache Herleitung des richtigen Ausdruckes mitzuteilen.

Die Versuche, den klassischen Ausdruck für die Kraftdichte anschaulich zu deuten, sind bisher immer gescheitert. Es bleiben Terme, deren anschauliche Interpretation auf keine Weise gelingen will. Außer diesem Umstand sind es drei weitere Bedenken, die man gegen die klassische Kraftdichte erheben kann.

1. Für ein inhomogenes, isotropes Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstanten ε beträgt sie $-\frac{1}{2}\mathfrak{E}^2 \operatorname{grad} \varepsilon$ [3]). $\mathfrak{E}$ ist die Feldstärke. Ein homogenes Dielektrikum würde danach auch in einem inhomogenen Feld nur Kräfte in seiner Oberfläche erfahren. Es müßte also die Kraft, welche in dem inhomogenen Feld an irgendeinem einzelnen Dipol des Dielektrikums angreift, durch die Wirkung der Dipole seiner Umgebung gerade aufgehoben werden.

2. Nach der klassischen Ableitung[4]) wird die Variation der Energiedichte $\frac{1}{2}(\mathfrak{E}, \mathfrak{D})$ bei unendlich kleiner, stetiger, sonst aber beliebiger virtueller Verzerrung des Dielektrikums gleich der von der Kraftdichte geleisteten Arbeit gesetzt. $\mathfrak{D}$ ist die dielektrische Verschiebung. Cohn[1]) hat diese Deduktion verallgemeinert, indem er zuläßt, daß zwischen Feld und Polarisation des Dielektrikums nicht mehr Proportionalität, sondern ein beliebiger, umkehrbar eindeutiger Zusammenhang besteht. Die Energiedichte wird dann $\int(\mathfrak{E}, d\mathfrak{D})$. Das Integral ist zu erstrecken vom Felde null bis zu dem tatsächlich vorhandenen Feldwerte. Es zeigt sich, daß Integrale dieser Art auch in die durch Variation der Energiedichte sich ergebende Kraftdichte eingehen. Das kann nicht sein. Die Kraftdichte kann nur abhängen von der tatsächlich vorhandenen Feldverteilung und Konfiguration der Ladungen und nicht von Integralen über eine Folge möglicher Zustände.

3. Wird bei der klassischen Ableitung angenommen, daß die Dielektrizitätskonstante noch explizite vom elastischen Verzerrungszustand, also z. B. von der Dichte abhängt, so ergeben sich zusätzliche Kräfte, die sogenannten Elektrostriktionskräfte, die z. B. proportional der Ableitung der Dielektrizitätskonstanten nach der Dichte auftreten. Auch diese Kräfte können keine reale Bedeutung haben, denn die wirklichen Kräfte können nur abhängen von der wirklich vorhandenen Feldverteilung und Konfiguration der Ladungen.

Einen Fehler, welcher bei der klassischen Ableitung unterläuft, zeigt die folgende Überlegung. Ein Dipol nehme im äußern Felde $\mathfrak{E}$ das Moment $\mathfrak{m} = \alpha\mathfrak{E}$ an. Die gegenseitige Energie von Feld und Dipol beträgt dann $U = -(\mathfrak{m}, \mathfrak{E})$. Zur Bestimmung der auf den Dipol wirkenden Kraft $\mathfrak{K}$ erteilt man ihm die unendlich kleine Verschiebung $\mathfrak{s}$ und setzt die Abnahme $-\delta U$ der Energie U gleich der von $\mathfrak{K}$ geleisteten Arbeit $(\mathfrak{K}, \mathfrak{s}) = (\mathfrak{m}, \delta\mathfrak{E})$. Es ist $\delta\mathfrak{E}_\nu = \frac{\partial \mathfrak{E}_\nu}{\partial x_\mu}\mathfrak{s}_\mu$ [2]) und somit $\mathfrak{K}_\mu = \mathfrak{m}_\nu \frac{\partial \mathfrak{E}_\nu}{\partial x_\mu}$. Berücksichtigt man, daß $\frac{\partial \mathfrak{E}_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \mathfrak{E}_\mu}{\partial x_\nu} = 0$, so folgt in Übereinstimmung mit dem anschaulichen Befund

$$\mathfrak{K}_\mu = \mathfrak{m}_\nu \frac{\partial \mathfrak{E}_\mu}{\partial x_\nu}.$$

Wesentlich an der Herleitung ist, daß das Dipolmoment $\mathfrak{m}$ festgehalten wird, denn änderte sich bei der Verschiebung das Moment entsprechend $\mathfrak{m} = \alpha\mathfrak{E}$, so würde

$$-\delta U = (\delta\mathfrak{m}, \mathfrak{E}) + (\mathfrak{m}, \delta\mathfrak{E}) = 2(\mathfrak{m}, \delta\mathfrak{E})$$

1) Enz. d. math. Wiss V, 2, S. 245, Abschnitt 53.

2) F. Zwicky, Zur Theorie der spezifischen Wärme von Lösungen. Physik. Zeitschr. 27, 271, 1926.

3) F. Pockels, Beziehungen zwischen elektrostatischen und magnetostatischen Zustandsänderungen einerseits und elastischen und thermischen andererseits. Enz. d. math. Wiss. V, 2, S. 355, Formel 3.

4) H. Helmholtz, Ann. d. Phys. u. Chem. 13, 385, 1881; G. Kirchhoff, Ann. d. Phys. u. Chem. 24, 52, 1885.

1) E. Cohn, Das elektromagnetische Feld, S. 514. Hirzel 1900.

2) Über gleiche Indizes im selben Term ist stets zu summieren.



und für $\mathfrak{K}_\mu$ erhielte man das Doppelte des richtigen Wertes.

Bei der Berechnung der Kraftdichte in einem Dielektrikum sind die Verhältnisse komplizierter, aber ähnlich. Es ergibt sich auch da ein falscher Kraftausdruck, wenn bei der virtuellen Verzerrung des Dielektrikums die Dipolmomente mitvariiert werden. Das tut aber die klassische Ableitung, indem sie annimmt, daß bei der Variation der Zusammenhang zwischen dielektrischer Verschiebung und Feldstärke $\mathfrak{D} = \varepsilon \mathfrak{E}$ in Kraft bleibt.

Der klassische Ausdruck der Kraftdichte erlaubt die mit einer unendlich kleinen möglichen, aber sonst beliebigen Verzerrung des Dielektrikums verbundene Arbeitsleistung und folglich Änderung der Feldenergie anzugeben[1]). Als wirkliche Kraftdichte konnte er nur deswegen angesprochen werden, weil man die Arbeitsleistung an den die Polarisation ermöglichenden, inneren Freiheitsgraden übersah. Diese inneren Freiheitsgrade verbieten aber die Übertragung einer Variationsbetrachtung, wie sie z. B. in der Mechanik eines Punktsystemes oder in der Elastizitätstheorie oder Hydrodynamik anwendbar und üblich ist.

Man wird vielmehr so vorgehen müssen: Die Kraft auf ein kleines Volumen eines aus Dipolen aufgebauten Dielektrikums ist gleich der Summe der Kräfte auf die in diesem Volumen befindlichen Dipole. Die potentielle Energie eines dieser Dipole vom Momente mit den Komponenten $\mathfrak{m}_\mu$ in dem durch den Rest des Systems an der Stelle von $\mathfrak{m}_\mu$ erzeugten Felde mit den Komponenten $\mathfrak{F}_\mu$ beträgt

$$U = -\mathfrak{m}_\mu \mathfrak{F}_\mu .$$

Erteilt man diesem herausgegriffenen Dipol bei festgehaltenem Moment relativ zum Dielektrikum die virtuelle Verschiebung mit den Komponenten $\mathfrak{s}_\nu$, so ist die Abnahme $-\delta U = \mathfrak{m}_\mu \delta \mathfrak{F}_\mu$ der gegenseitigen Energie gleich der Arbeit, welche die am Dipol angreifende Kraft $\mathfrak{K}_\mu$ über $\mathfrak{s}_\mu$ leistet. Wie oben ergibt sie sich zu

$$\mathfrak{K}_\mu = \mathfrak{m}_\nu \frac{\partial \mathfrak{F}_\mu}{\partial x_\nu} . \qquad (1)$$

Es stellt sich also die Aufgabe, den genaueren Verlauf, nämlich in erster Näherung die ersten Differentialquotienten $\frac{\partial \mathfrak{F}_\mu}{\partial x_\nu}$ des Feldes $\mathfrak{F}_\mu$ zu berechnen, welches das übrige System am Orte des betrachteten Dipols erzeugt. Den Wert von $\mathfrak{F}_\mu$ im Mittelpunkte des Dipols hat Lorentz berechnet zu $\mathfrak{F}_\mu = \mathfrak{E}_\mu + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}_\mu + \mathfrak{Z}_\mu$. Darin sind $\mathfrak{E}_\mu$ das gewöhnliche makroskopische Feld, $\mathfrak{P}_\mu$ die Polarisation und $\mathfrak{Z}_\mu$ ein Zusatzfeld, das herrührt von den dem betrachteten Dipol benachbarten Ladungen des Dielektrikums und also abhängt vom molekularen Aufbau, z. B. der Kristallstruktur des Nichtleiters.

1) Deswegen geht er — und nicht der richtige Ausdruck für die Kräfte — auch in alle Beziehungen ein, die aus thermodynamischen Betrachtungen folgen.

Wie bei der Lorentzschen Ableitung schlagen wir um den Mittelpunkt des Dipols eine Kugel, die noch viele Materieteilchen enthalte, aber klein sei gegenüber Räumen, innerhalb welchen das makroskopische Feld und die Polarisation sich merklich ändern. Der gesuchte Feldgradient $\frac{\partial \mathfrak{F}_\mu}{\partial x_\nu}$ im Mittelpunkt der kleinen Kugel setzt sich dann aus zwei Teilen zusammen, einem ersten, der herrührt von den wahren Ladungen des ganzen Systems und von den Dipolen außerhalb der kleinen Kugel und aus einem zweiten, der hervorgerufen wird durch die Dipole im Innern der Kugel. Dabei ist angenommen, daß die Oberfläche der kleinen Kugel keine Dipole zerschneide, oder besser ausgedrückt, daß ein Dipol innerhalb bzw. außerhalb der Kugel angesprochen werde, je nachdem sein Mittelpunkt innerhalb bzw. außerhalb gelegen ist. Der Feldgradient, erzeugt durch die wahren Ladungen des Systems und die Dipole außerhalb der Kugel, setzt sich nun seinerseits aus drei verschiedenen Bestandteilen zusammen, nämlich (2) dem Gradienten $\frac{\partial \mathfrak{E}_\mu}{\partial x_\nu}$ des makroskopischen Feldes minus dem Anteile $\frac{\partial \mathfrak{A}_\mu}{\partial x_\nu}$, den die Dipole innerhalb der kleinen Kugel zum Gradienten des makroskopischen Feldes beitragen, plus dem Gradienten $\frac{\partial \mathfrak{S}_\mu}{\partial x_\nu}$ des Feldes, das durch die an der Innenseite des kugelförmigen Hohlraumes befindlichen Flächenbelegungen an gebundener Elektrizität erzeugt wird, die frei würden, wenn die Dipole innerhalb der Kugel aus der Materie herausgeschnitten würden.

Die freie Ladungsdichte im Kugelzentrum besteht aus der wahren Raumdichte ϱ und der Dichte $-4\pi \operatorname{div} \mathfrak{P}$ an gebundener Ladung. Die gebundene Ladungsdichte allein würde ein kugelsymmetrisches Feld $\mathfrak{A}_\mu$ erzeugen, für das gilt

$$\left.\begin{aligned} &\operatorname{div} \mathfrak{A} = -4\pi \operatorname{div} \mathfrak{P}, \\ &\frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial y} = \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial z} \\ \text{und} \quad & \\ &\frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial y}, \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial z}, \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial x}, \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial z}, \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial x}, \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial y} \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

alle gleich Null. Zusammenfassend läßt sich schreiben

$$\frac{\partial \mathfrak{A}_\mu}{\partial x_\nu} = -\frac{4\pi}{3} \operatorname{div} \mathfrak{P} \cdot \delta_{\mu\nu}, \text{ wo } \delta_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \text{für } \mu = \nu \\ 0 & \text{„ } \mu \neq \nu \end{cases}. \quad (3)$$

Legt man den Koordinatenursprung in den als Kugelzentrum gewählten Mittelpunkt des betrachteten Dipols, so läßt sich die Polarisation im benachbarten Punkte mit den Koordinaten x_ϱ in erster Näherung schreiben: $\mathfrak{P}_\tau + \frac{\partial \mathfrak{P}_\tau}{\partial x_\varrho} x_\varrho$. $\mathfrak{P}_\tau$ und $\frac{\partial \mathfrak{P}_\tau}{\partial x_\varrho}$ sind die Werte dieser Größen im Koordinatenursprung. Ein Element der Innenfläche der Hohlkugel vom Radius R hat die Komponenten

$$df_\tau = -df \frac{x_\tau}{R}.$$

df ist die Größe des Flächenelementes und x_τ sind die Koordinaten der Stelle, an der es sich befindet. Die gebundene Ladung, die auf ihm sitzt, läßt sich dann schreiben

$$de = -df \left[\mathfrak{P}_\tau \frac{x_\tau}{R} + \frac{\partial \mathfrak{P}_\tau}{\partial x_\varrho} \cdot \frac{x_\tau x_\varrho}{R} \right].$$

Diese Ladung de erzeugt im Koordinatenursprung ein Feld

$$d\mathfrak{E}_\mu = -\frac{de}{R^2} \cdot \frac{x_\mu}{R} \quad (4)$$

mit dem Beitrag zum Gradienten

$$d\left(\frac{\partial \mathfrak{E}_\mu}{\partial x_\nu}\right) = -\frac{de}{R^3}\left[3\frac{x_\mu x_\nu}{R^2} - \delta_{\mu\nu}\right]. \quad (5)$$

Den Wert von de in (4) eingesetzt und über die Hohlkugelfläche integriert, liefert zunächst

$$\mathfrak{E}_\mu = \int \frac{df}{R^2}\left(\mathfrak{P}_\tau + \frac{\partial \mathfrak{P}_\tau}{\partial x_\varrho} x_\varrho\right) \frac{x_\mu x_\tau}{R^2}.$$

$\frac{df}{R^2} = d\omega$ ist der nach df weisende Raumwinkel und $\frac{x_\tau}{R} = \xi_\tau$ ein Richtungskosinus. Es ist dann

$$\mathfrak{E}_\mu = \mathfrak{P}_\tau \int \xi_\mu \xi_\tau d\omega + \frac{\partial \mathfrak{P}_\tau}{\partial x_\varrho} R \int \xi_\mu \xi_\tau \xi_\varrho d\omega.$$

Die Integrale sind über die Einheitskugel zu erstrecken und ihre Auswertung ergibt

$$\int \xi_\mu \xi_\tau d\omega = \frac{4\pi}{3} \delta_{\mu\tau},$$

$$\int \xi_\mu \xi_\tau \xi_\varrho d\omega = 0,$$

also

$$\mathfrak{E}_\mu = \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_\mu.$$

Analog diesem Feldwerte berechnet sich durch Integration von (5) sein Gradient zu

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_\mu}{\partial x_\nu} = \mathfrak{P}_\tau \frac{1}{R}\left[3\int \xi_\mu \xi_\nu \xi_\tau d\omega - \delta_{\mu\nu}\int \xi_\tau d\omega\right] + $$
$$+ \frac{\partial \mathfrak{P}_\tau}{\partial x_\varrho}\left[3\int \xi_\mu \xi_\nu \xi_\tau \xi_\varrho d\omega - \delta_{\mu\nu}\int \xi_\tau \xi_\varrho d\omega\right]$$

oder nach Auswertung der Integrale

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_\mu}{\partial x_\nu} = \frac{\partial \mathfrak{P}_\tau}{\partial x_\varrho}\left[3 I_{\mu\nu\tau\varrho} - \delta_{\mu\nu}\delta_{\tau\varrho} \cdot \frac{4\pi}{3}\right], \quad (6)$$

wobei

$$I_{\mu\nu\tau\varrho} = \int \xi_\mu \xi_\nu \xi_\tau \xi_\varrho d\omega =$$

$$= \begin{cases} \frac{4\pi}{5} & \text{für } \mu = \nu = \tau = \varrho \\ \frac{4\pi}{15} & \text{„ } \mu = \nu \neq \tau = \varrho \text{ usw.} \\ 0 & \text{in allen anderen Fällen.} \end{cases}$$

Es bleibt nun noch, den Beitrag zu berechnen, welchen die Dipole im Innern der kleinen Kugel zu dem gesuchten Feldgradienten leisten. Ein Volumenelement dv mit den Koordinaten x_ϱ hat das Dipolmoment

$$d\mathfrak{m}_\tau = \left[\mathfrak{P}_\tau + \frac{\partial \mathfrak{P}_\tau}{\partial x_\varrho} x_\varrho\right] dv$$

und erzeugt im Koordinatenursprung den Feldwert

$$d\mathfrak{Z}_\mu = \frac{d\mathfrak{m}_\tau}{r^3}(3\xi_\mu \xi_\tau - \delta_{\mu\tau})$$

mit dem Gradienten

$$d\left(\frac{\partial \mathfrak{Z}_\mu}{\partial x_\nu}\right) =$$
$$\frac{d\mathfrak{m}_\tau}{r^4} 3\left[\xi_\tau \delta_{\mu\nu} + \xi_\mu \delta_{\tau\nu} + \xi_\nu \delta_{\tau\mu} - 5\xi_\mu \xi_\nu \xi_\tau\right].$$

r ist der Radiusvektor des Volumenelementes $dv = r^2 d\omega dr$. $d\mathfrak{m}_\tau$ eingesetzt und über das Volumen der kleinen Kugel integriert, ergibt

$$\mathfrak{Z}_\mu = \mathfrak{P}_\tau \cdot \int_0^R \frac{dr}{r} \cdot \left[3\int \xi_\mu \xi_\tau d\omega - \delta_{\mu\tau}\int d\omega\right]$$
$$+ \frac{\partial \mathfrak{P}_\tau}{\partial x_\varrho} \int_0^R dr \cdot \left[3\int \xi_\mu \xi_\tau \xi_\varrho d\omega - \delta_{\mu\tau}\int \xi_\varrho d\omega\right]$$

und

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial \mathfrak{Z}_\mu}{\partial x_\nu} &= \mathfrak{P}_\tau \int_0^R \frac{dr}{r^2}\left[\int\left(\xi_\mu \delta_{\nu\tau} + \xi_\nu \delta_{\mu\tau} + \xi_\tau \delta_{\mu\nu}\right) d\omega - 5\int \xi_\mu \xi_\nu \xi_\tau d\omega\right] \\ &+ \frac{\partial \mathfrak{P}_\tau}{\partial x_\varrho}\int_0^R \frac{dr}{r}\cdot\left[\int\left(\xi_\tau \xi_\varrho \delta_{\mu\nu} + \xi_\mu \xi_\varrho \delta_{\tau\nu} + \xi_\nu \xi_\varrho \delta_{\mu\tau}\right) d\omega - 5\int \xi_\mu \xi_\nu \xi_\tau \xi_\varrho d\omega\right]\cdot\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Die Ausdrücke in den eckigen Klammern $[\cdots]$ sind alle Null, so daß also nur die unmittelbare Umgebung des Koordinatenursprunges in unbestimmter Weise beitragen kann zu den Integralen, die $\mathfrak{Z}_\mu$ und $\frac{\partial \mathfrak{Z}_\mu}{\partial x_\nu}$ darstellen. Der Feldwert und sein Gradient, die erzeugt werden von den Dipolen im Innern der kleinen Kugel, werden daher bestimmt durch die Anordnung der Dipolladungen in der unmittelbaren Nachbarschaft des Aufpunktes. Sie hängen also ausschließlich ab vom molekularen Aufbau des Dielektrikums und müssen in jedem gegebenen Falle gesondert berechnet werden. Durch Addition der verschiedenen Beiträge (2), (3), (6) und (7) folgt daher für den gesuchten Feldgradienten

$$\frac{\partial \mathfrak{F}_\mu}{\partial x_\nu} = \frac{\partial \mathfrak{E}_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{4\pi}{3}\operatorname{div}\mathfrak{P}\cdot\delta_{\mu\nu} - \frac{8\pi}{15}\operatorname{div}\mathfrak{P}\cdot\delta_{\mu\nu} + \frac{4\pi}{5}\left(\frac{\partial \mathfrak{P}_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial \mathfrak{P}_\nu}{\partial x_\mu}\right) + \frac{\partial \mathfrak{Z}_\mu}{\partial x_\nu}$$

oder

$$\frac{\partial \mathfrak{F}_\mu}{\partial x_\nu} = \frac{\partial \mathfrak{E}_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{4\pi}{5}\left[\operatorname{div}\mathfrak{P}\cdot\delta_{\mu\nu} + \frac{\partial \mathfrak{P}_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial \mathfrak{P}_\nu}{\partial x_\mu}\right] + \frac{\partial \mathfrak{Z}_\mu}{\partial x_\nu}\text{[1]}. \quad (8)$$

Für die Dipole eines genügend kleinen Gebietes, das aber noch eine große Zahl molekularer Teilchen umfaßt, hat $\frac{\partial \mathfrak{F}_\mu}{\partial x_\nu}$ bis auf den Term $\frac{\partial \mathfrak{Z}_\mu}{\partial x_\nu}$ denselben Wert, dagegen kann je nach der Struktur $\frac{\partial \mathfrak{Z}_\mu}{\partial x_\nu}$ von Teilchen zu Teilchen erheblich schwanken. Die Kraftdichte k_μ schreibt sich daher

$$k_\mu = \varrho\mathfrak{E}_\mu + \mathfrak{P}_\nu\left\{\frac{\partial \mathfrak{E}_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{4\pi}{5}\left[\operatorname{div}\mathfrak{P}\cdot\delta_{\mu\nu} + \frac{\partial \mathfrak{P}_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial \mathfrak{P}_\nu}{\partial x_\mu}\right]\right\} + \mathfrak{z}_\mu,$$

wo $\mathfrak{z}_\mu$ einen ausschließlich vom molekularen Aufbau des Dielektrikums abhängigen Term bedeutet, der in jedem gegebenen Falle einer besonderen Berechnung bedarf.

Vom strukturunabhängigen Anteil der Kraftdichte ist leicht zu zeigen, daß er sich von einem Spannungstensor ableiten läßt. Ersetzt man nämlich $4\pi\varrho$ durch die Divergenz von $\mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P}$, so folgt mit Unterdrückung von $\mathfrak{z}_\mu$

$$k_\mu = \frac{1}{4\pi}\mathfrak{E}_\mu\frac{\partial \mathfrak{E}_\nu}{\partial x_\nu} + \mathfrak{E}_\mu\frac{\partial \mathfrak{P}_\nu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial \mathfrak{E}_\mu}{\partial x_\nu}\mathfrak{P}_\nu + \frac{4\pi}{5}\left[\operatorname{div}\mathfrak{P}\cdot\delta_{\mu\nu} + \frac{\partial \mathfrak{P}_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial \mathfrak{P}_\nu}{\partial x_\mu}\right]\mathfrak{P}_\nu$$

oder

$$k_\mu = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial x_\nu}\left(\mathfrak{E}_\mu\mathfrak{E}_\nu - \tfrac{1}{2}\mathfrak{E}^2\cdot\delta_{\mu\nu}\right) + \frac{\partial}{\partial x_\nu}\left(\mathfrak{E}_\mu\mathfrak{P}_\nu\right) + \frac{4\pi}{5}\left[\frac{\partial \mathfrak{P}_\nu}{\partial x_\nu}\cdot\mathfrak{P}_\mu + \frac{\partial \mathfrak{P}_\mu}{\partial x_\nu}\mathfrak{P}_\nu + \frac{\partial}{\partial x_\mu}\left(\tfrac{1}{2}\mathfrak{P}^2\right)\right]$$

oder also

$$k_\mu = \frac{\partial T_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} + \mathfrak{z}_\mu$$

mit dem Spannungstensor

$$T_{\mu\nu} = \frac{1}{4\pi}\left(\mathfrak{E}_\mu\mathfrak{E}_\nu - \tfrac{1}{2}\mathfrak{E}^2\cdot\delta_{\mu\nu}\right) + \mathfrak{E}_\mu\mathfrak{P}_\nu + \frac{4\pi}{5}\left(\mathfrak{P}\ \mathfrak{P}_\nu + \tfrac{1}{2}\mathfrak{P}^2\cdot\delta_{\mu\nu}\right).$$

In Übereinstimmung mit direkter anschaulicher Berechnung sind

$$T_{\mu\nu} - T_{\nu\mu} = \mathfrak{E}_\mu\mathfrak{P}_\nu - \mathfrak{P}_\mu\mathfrak{E}_\nu$$

die Komponenten des auf die Volumeinheit ausgeübten Drehmomentes.

Diesen Kraftausdruck treffen die eingangs gegen den klassischen geltend gemachten Bedenken nicht mehr. Der Vakuumanteil des Tensors stimmt mit dem klassischen überein. Die resultierende Kraft auf einen rings in Vakuum eingebetteten dielektrischen Körper bleibt also ungeändert. Modifiziert wird allein die elastische Spannnngsverteilung in seinem Innern.

(Eingegangen 7. August 1926.)

[1]) Dieser Feldgradient stimmt überein mit dem von Lorentz berechneten a. a. O.

Über die Dielektrizitätskonstante verdünnter wäßriger Elektrolytlösungen.

Von H. Hellmann und H. Zahn.

Bei der Untersuchung der Dielektrizitätskonstante verhältnismäßig konzentrierter Elektrolytlösungen nach einer neuen von uns angegebenen Methode[1]) fanden wir, daß die Meßergebnisse, die wir an den verdünntesten unserer Lösungen erhielten, sich nicht an die anderer Beobachter auf diesem Gebiete anschließen. Denn die von uns gefundenen Änderungen — es handelt sich in diesem Konzentrationsgebiet nur um Erniedrigungen — sind soviel kleiner als die unserer unmittelbaren Vorgänger, daß ein gleichzeitiges Bestehen der beiderseitigen Resultate kaum möglich erscheint. Zwar sind die schwächsten Konzentrationen, bei denen unser Verfahren noch brauchbare Werte liefert, wenigstens vorläufig etwas höher als die meisten bisher untersuchten, so daß man vielleicht annehmen könnte, daß der Abfall der DEK bei den äußersten Verdünnungen zunächst besonders groß sei und daß dann ein Ansteigen zu unseren Werten erfolge. Dem widerspricht aber die Tatsache, daß auch wir zunächst ein weiteres Abfallen der DEK mit zunehmender Konzentration beobachten. Wenn man also nicht besondere, offenbar sehr gekünstelte Annahmen machen will, um ein Verhalten der Lösungen zu konstruieren, daß sich mit beiden Befunden deckt, so liegt die Vermutung nahe, daß auf einer Seite Fehler in der Meßmethode vorliegen, die unrichtige und zwar größenordnungsmäßig unrichtige Ergebnisse gezeitigt haben.

Wir verzichten darauf, unsere Methode hier zu rechtfertigen, da wir sie an anderer Stelle ausführlich diskutieren und ihre Brauchbarkeit u. E. durch direkte Messungen belegen[2]). Vielmehr erscheint es uns richtiger, in dem strittigen Gebiet sehr verdünnter Lösungen selbst die Messungen vorzunehmen und zwar nach einer von anderer Seite angegebenen Methode. Wir wollen schon jetzt hervorheben, daß unsere auf diesem Wege erhaltenen Ergebnisse nicht mit unseren früheren in Widerspruch treten. Die tatsächlich vorkommenden Erniedrigungen der DEK im Gebiete verdünnter Lösungen müssen sehr viel niedriger sein, als sie in den letzten neueren Arbeiten angegeben werden.

Die Besprechung der bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiete können wir erheblich abkürzen, indem wir auf zwei neuerdings erschienene Zusammenstellungen verweisen, die eine von Walden und Ulich[1]), die andere von Blüh[2]) herrührend. Indem wir daher die älteren Arbeiten außer acht lassen, zumal dieselben naturgemäß mit wesentlich unvollkommeneren[3]) Hilfsmitteln angestellt sind, als dies heute möglich ist, beschränken wir uns auf die Erwähnung von vier neueren, die von Lattey[4]), Sommer[5]), Fürth[6]) sowie Walden, Ulich und Werner[7]); bei einer erst in allerletzter Zeit erschienenen von Sack[8]) stehen bisher die in Aussicht gestellten experimentellen Ergebnisse noch aus. Von den vier genannten dürfen wir die beiden ersten gleichfalls von einer näheren Betrachtung ausscheiden, da die Autoren selbst, besonders Sommer[9]), ihre Resultate nur mit Vorbehalt mitteilen.

Anders steht es mit den beiden letztgenannten Arbeiten. Herr Fürth, der mit einer von ihm angegebenen Kraftwirkungsmethode[10]) gemessen hat, macht Angaben über die Dielektrizitätskonstanten von Natriumchloridlösungen, die sich bis zu ziemlich hohen Konzentrationen erstrecken. Obgleich seine Ergebnisse der Art der Mitteilung nach offenbar keine endgültigen sein sollen, so scheint der Autor doch die Größenordnung der gefundenen außerordentlich beträchtlichen Änderungen für reell zu halten. Sogar die sehr befremdlich anmutende Tatsache, daß seine Resultate mit der Größe der angelegten Spannung sehr stark variieren, wird von ihm als mögliche Erklärung für die Diskrepanz der älteren Messungen angesehen. Wir sind allerdings geneigt, die Sicherheit der Fürthschen Ergebnisse den ganzen Versuchsbedingungen nach als stark beeinträchtigt anzusehen durch Stromwärme und Gasentwicklung an den Elektroden, deren Auftreten bei höheren Konzentrationen ja auch vom Autor selbst beobachtet worden ist. Da das Vorhandensein dieser Störungen mit größter Wahrscheinlichkeit auch bei seinen schwächeren Konzentrationen anzunehmen ist, so glauben wir

1) H. Hellmann u. H. Zahn, Ann. d. Phys. 80, 191, 1926.

2) l. c. und in einem daselbst nächstens erscheinenden zweiten Teil.

1) P. Walden u. H. Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie 110, 44, 1924.

2) O. Blüh, Physik. Zeitschr. 27, 226, 1926.

3) Wir bemerken hierzu, daß die bekannten Messungen von Drude, der mit den damaligen Mitteln keine deutlich erkennbare Beeinflussung der DEK durch Auflösen von Elektrolyten beobachten konnte, immerhin eine so große Genauigkeit besaßen, daß Änderungen so hohen Betrages, wie sie später teilweise gefunden worden sind, ihm nicht hätten entgehen können.

4) R. T. Lattey, Phil. Mag. 41, 329, 1921.

5) S. Sommer, Diss. Berlin, 1923.

6) R. Fürth, Physik. Zeitschr. 25, 676, 1924.

7) P. Walden, H. Ulich, O. Werner, Zeitschr. f. physik. Chem. 115, 177, 116, 261, 1925.

8) H. Sack, Physik. Zeitschr. 27, 206, 1926.

9) l. c. 19; auch Lattey sagt vorsichtigerweise: „die untersuchten Elektrolyte scheinen die DEK des Wassers zu erniedrigen."

10) R. Fürth, Zeitschr. f. Phys. 22, 93, 1924.



den starken Widerspruch seiner Resultate gegen die unsrigen, die diesen Fehlerquellen nicht unterworfen waren, nicht zum Nachteil unserer Messungen auslegen zu müssen.

Schwerwiegender erschienen uns die großen Unterschiede zwischen den Ergebnissen der

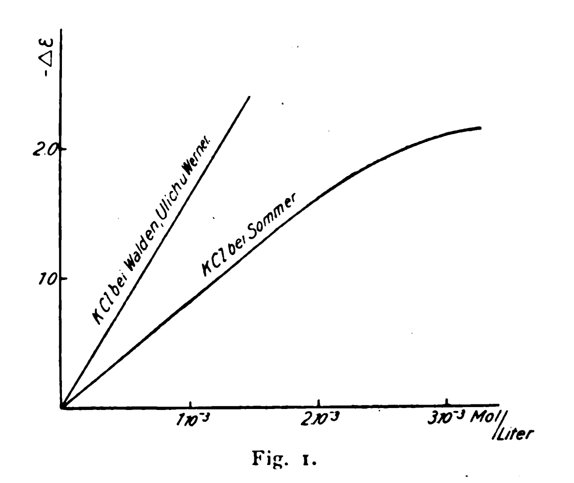


Fig. 1.

Herren Walden, Ulich und Werner und den unsrigen. Diese Autoren arbeiteten nach einer modifizierten Resonanzmethode, mittels welcher sie die DEK auch wäßriger Elektrolytlösungen unterhalb eines gewissen Leitvermögens ($\sigma <$ cc. $1 \cdot 10^{-4}$) mit einer Genauigkeit von mindestens ein Promille zu messen beanspruchen. Ihr Verfahren

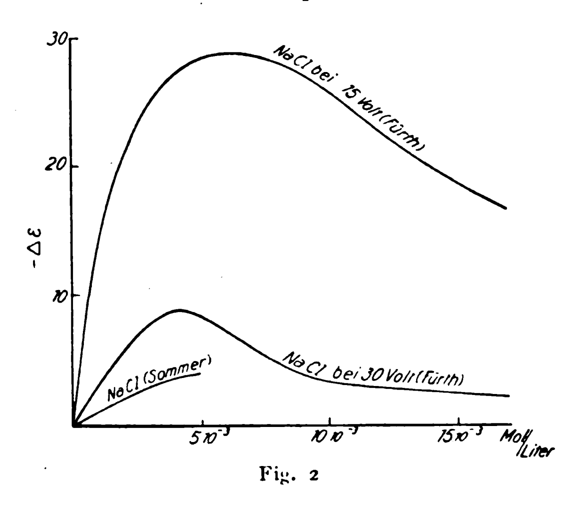


Fig. 2

läuft im wesentlichen darauf hinaus, daß ein schwingungsfähiges System, das als Kapazität einen Elektrolytkondensator mit parallelgeschaltetem verstellbaren Meßkondensator enthält, in Resonanz gebracht wird mit einem ungedämpften Erregersystem konstanter Frequenz. Ist die Konzentration der untersuchten Lösung so gering, daß die durch die Leitfähigkeit bewirkte Dämpfungszunahme nur einen sehr kleinen Einfluß auf die Eigenfrequenz des abzustimmenden Systems ausübt, so darf man erwarten, daß etwaige Änderungen der DEK im Flüssigkeitskondensator merkliche Verstimmungen hervorrufen, die nach vorausgegangener Eichung der Anordnung mittels nichtleitender Flüssigkeiten gemessen werden können.

Mit dieser Methode haben Walden, Ulich und Werner eine Reihe von Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Da wir uns bisher nur mit wäßrigen Lösungen beschäftigt haben, wollen wir nur die Angaben der Autoren über diesbezügliche Messungen heranziehen und beschränken uns darauf, die Ergebnisse an KCl-Lösungen wiederzugeben. Wir tun dies in Fig. 1, indem wir als Abszissen die Äquivalentkonzentrationen, als Ordinaten die Änderungen der DEK gegenüber dem reinen Lösungsmittel auftragen. Zum Vergleich haben wir auch noch die Resultate von Sommer beigefügt, wobei hier die Konzentrationen aus den angegebenen Leitfähigkeiten ermittelt sind. Schließlich haben wir in Fig. 2 in gleicher Weise die von Fürth und von Sommer für $NaCl$-Lösungen mitgeteilten Werte dargestellt. Wie man sieht, weisen die Messungen von Fürth ganz besonders starke Änderungen auf, und zwar merkwürdigerweise gerade für die geringere der von ihm verwendeten Spannungen.

Beschränkt man sich auf sehr verdünnte Lösungen, bei denen man höchstwahrscheinlich einen linearen Abfall der DEK annehmen kann und stellt dies nach Hückel[1]) dar durch die Beziehung

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - 2\bar{\delta}\gamma \quad \text{bzw.} \quad -\Delta\varepsilon = 2\bar{\delta}\gamma$$

wo γ die Konzentration in Mol pro Liter bedeutet, so nimmt der Proportionalitätsfaktor $\bar{\delta}$ folgende Werte an

für KCl

nach Sommer	370
nach Walden, Ulich und Werner	810

für $NaCl$

nach Sommer .	500—700
nach Fürth . . .	6000—8000 bei 15 Volt
	ca. 1300 bei 30 Volt.

Wir beschränken uns in der Folge aus den schon angeführten Gründen auf die Betrachtung der Ergebnisse von Walden, Ulich und Werner und bemerken dazu, daß wir nach unseren Dekrementsmessungen auf sehr viel kleinere Werte für $\bar{\delta}$ schließen müssen. Wie schon erwähnt, können wir mit unserer jetzt gebrauchten Anordnung stark verdünnte Lösungen

1) E. Hückel, Phys. Zeitschr. **26**, 116, Gl. (93) u. (94), 1925.

noch nicht sehr genau untersuchen, da dann Fehlerquellen zur Geltung kommen, über deren Natur wir an anderer Stelle berichten. Extrapoliert man jedoch aus günstigen Meßbezirken linear auf die Konzentration 0, so erhält man für Alkalichloride etwa $50 > \bar{\delta} > 0$. Rechnet man mit dem Mittelwert, einer Zahl, der wir natürlich kein besonderes Gewicht beilegen, die Erniedrigungen aus für die Gebiete, in denen Walden, Ulich und Werner gearbeitet haben, so könnten sie bei der angegebenen Meßgenauigkeit von 1 Promille für die DEK eben noch bemerkbar sein.

Um hierüber Aufschluß zu erhalten, haben wir für verdünnte Lösungen eine Resonanzmethode verwendet, und zwar das für ungedämpfte Schwingungen ($\lambda = 106$ cm) modifizierte zweite Drudesche Verfahren[1]), wobei wir als Indikator ein hochempfindliches Hitzdrahtmeßgerät (Bolometer in Brückenschaltung) benutzten. Wir konnten so in der Tat eine Erniedrigung der DEK nachweisen, doch war diese so gering, daß trotz günstiger Versuchsbedingungen auch nur einigermaßen genaue Messungen nicht möglich waren. Der Größenordnung nach stimmten die gefundenen Erniedrigungen mit den aus der Dekrementsmethode durch Extrapolation erhaltenen überein ($100 > \delta > 30$). Dabei war die Anordnung so empfindlich, daß Erniedrigungen, wie sie Walden, Ulich und Werner angeben, auf mindestens 10 Prozent ihres Wertes meßbar gewesen wären. Wir haben dies wiederholt geprüft, indem wir wäßrige *KCl*-Lösungen verglichen mit solchen, bei denen das Lösungsmittel Wasser einen Acetonzusatz von 2—3 Proz. erhalten hatte, dessen DEK daher zwischen 79 und 78 lag und somit die zu erwartende Erniedrigung wiedergeben mußte. Tatsächlich konnte diese künstliche Erniedrigung stets mit der vorstehend genannten Genauigkeit gemessen werden.

Für diese offensichtliche Diskrepanz unserer Resultate gegen die von Walden, Ulich und Werner kann die Verschiedenheit der verwendeten Wellenlängen (106 gegen 450 cm) nicht als Erklärung herangezogen werden. Nun lassen sich allerdings gegen das Verfahren dieser Autoren einige Einwände erheben, die wir kurz erwähnen wollen. Zunächst ist es nicht mehr zulässig, ein derartig hochfrequentes System noch quasistationär zu behandeln, wie sie es tun, doch kann man, da es sich um eine Substitutionsmethode handelt, diese Vereinfachung gelten lassen. Man kann ferner darauf hinweisen, daß der Widerstand des eng an den Meßkreis gekoppelten Eisen-Konstantanthermoelements von der Belastung abhängen muß und damit auch die Rückwirkung, die es auf die Konstanten des Resonanzkreises ausübt. Auch der Umstand ist zu nennen, daß in der Parallelschaltung von Elektrolyt- und Meßkondensator eine nicht unbeträchtliche Induktivität enthalten ist, deren Wirkung auf die Resonanzlage bei verschiedenem Leitvermögen der Flüssigkeit nicht untersucht ist. Wir sind indessen auf Grund von Überschlagsrechnungen zu der Ansicht gekommen, daß auch durch die Berücksichtigung dieser Fehlerquellen unsere Differenzen nicht zu erklären sind.

Man könnte weiterhin geneigt sein, den Einfluß der Leitfähigkeit auf die Resonanzeinstellung höher anzuschlagen, als dies die Autoren tun. Diese Frage ist kürzlich von Lattey[1]) angeschnitten worden, der gegen die Berechnungsweise Einwände erhebt, die aber jedenfalls bei der hier als extrem lose angenommenen Kopplung ihre Bedeutung verlieren. Allerdings ist den Herren Walden, Ulich und Werner ein Fehler[2]) unterlaufen bei der Berechnung der Eigenfrequenz ihres Systems, die sie infolge einer nicht erlaubten Vernachlässigung zu klein erhalten. Jedoch werden hierdurch die von ihnen berechneten Korrektionen kaum beeinflußt; keinenfalls läßt sich auf diese Weise die Diskrepanz zwischen ihren und unseren Ergebnissen erklären.

Wir haben es schließlich für das Zweckmäßigste gehalten, die Messungen von Walden, Ulich und Werner direkt zu wiederholen, indem wir ihre Versuchsanordnung so genau kopierten, als es nach ihren Mitteilungen möglich war; wir können also bezüglich dieser auf die zitierten Arbeiten verweisen. Nur hinsichtlich der Flüssigkeitskondensatoren ist zu erwähnen, daß zwei von uns verwendete Formen, die in Fig. 3 wiedergegeben sind, uns vorteilhafter zu sein scheinen, als die von den Herren angegebene Ausführung, da ein Einfluß der Flüssigkeitshöhe auf den Kapazitätswert bei ihnen nicht mehr nachweisbar ist. Da als Isolationsmaterial Hartgummi ($\varepsilon = 2$) verwendet war, kommen die Einwände[3]), die gegen die von Drude an-

1) P. Drude, Wied. Ann. **61**, 466, 1897.

1) R. T. Lattey, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 104, 1926, ebenda auch die Erwiderung von Walden, Ulich und Werner auf Seite 107.

2) Indem sie die Kapazität ihres Kondensators C mit leitendem Nebenschluß W statt $CW/(W+R)$ gleich C setzten. Dadurch erhält in Gl. (5) für die Eigenfrequenz das dritte Glied unter der Wurzel ein negatives (statt des richtigen positiven) Vorzeichen. Die richtige Formel für die prozentuale Änderung der Gesamtkapazität wird dann

$$-100\,\Delta C/C = 100\,LC(x_2 - x_1)/(1 - LC(x_1 - 2x_2)).$$

3) Walden, Ulich und Werner, in der ersten Mitteilung, S. 188 u. folg.

gebene Form erhoben werden, hier praktisch nicht mehr in Betracht; insbesonders dürfte die Form 3b den von Nernst gestellten Anforderungen weitgehend genügen. Es ist durchaus möglich, auf diese Weise ebenso kleine Kapazitäten zu erhalten wie mit der von Walden, Ulich und Werner benutzten Kondensatorausführung. Es wurde übrigens auch diese letztgenannte Form von uns verwendet, worauf wir ausdrücklich hinweisen möchten.

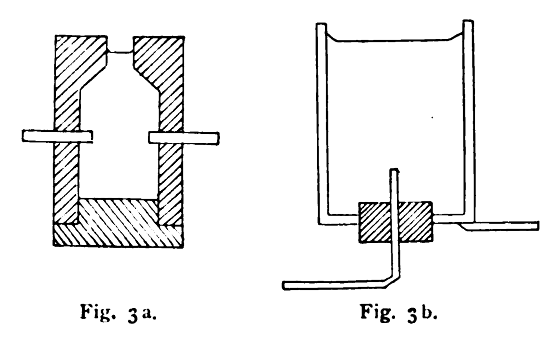


Fig. 3a. Fig. 3b.

Die schraffierten Teile bestehen aus Hartgummi.

Das Ergebnis unserer Versuche läßt sich außerordentlich kurz fassen. Wurden sie genau in der Weise angestellt wie bei unseren Vorgängern, d. h. bei derselben Kopplung zwischen Erreger- und Resonanzkreis, so erhielten wir Erniedrigungen der gleichen Größenordnung wie diese. Die Zahlenwerte stimmten allerdings nicht[1]) untereinander überein, wenn verschiedene Kondensatorgrößen verwendet wurden; sie waren im allgemeinen mit wachsender Kapazität größer, doch nicht in klar durchsichtiger Weise, zumal bei Anwendung verschiedener Kondensatorformen. Wurde jedoch die Kopplung zwischen Erreger- und Resonanzkreis möglichst lose gemacht — bei den einwandfreiesten ganz losen Kopplungen muß man das verhältnismäßig unempfindliche Thermoelement[2]) durch einen Kristalldetektor ersetzen —, so ergaben sich ganz andere Resultate. Bei Untersuchung der kleinsten Konzentrationen, die Walden, Ulich und Werner untersucht hatten, waren keine merklichen Änderungen der Resonanzeinstellung gegenüber reinem Wasser zu erhalten, bei Anwendung der konzentriertesten eher solche, die einer Zunahme der DEK entsprochen hätten und daher auf Frequenzabnahme durch Dämpfungszuwachs zurückzuführen waren. Die gleichen Ergebnisse wurden bei Untersuchung von $NaCl$- und $CuSO_4$-Lösungen gefunden. Die Messungen bei äußerst loser Kopplung stehen in ihrem Ergebnis also in Übereinstimmung mit denen, die uns die modifizierte Drudesche Methode geliefert hatte: die Erniedrigungen sind sehr klein, von der Größenordnung, wir sie sich auch bei Extrapolation aus der Dekrementmethode ergeben.

Die Empfindlichkeit unserer Anordnung war in gleicher Weise wie früher durch Anwendung von Lösungen mit Acetonzusatz geprüft und hinreichend groß gefunden worden, um die von Walden, Ulich und Werner mitgeteilten Erniedrigungen erkennen zu lassen. Da sich diese aber nur bei engeren Kopplungen vorfanden und mit der Stärke der Kopplung abnahmen, so mußte Rückwirkung des Resonanz- auf den Erregerkreis vorliegen. Um dies zu prüfen, wurde an den letzteren ein dritter als Frequenzmesser ausgebildeter Kreis mit Detektor und Spiegelgalvanometer als Indikator äußerst lose gekoppelt. Wurde nun bei der von Walden, Ulich und Werner angegebenen Kopplung zwischen Erreger- und Resonanzkreis der letztere mit Wasser im Flüssigkeitskondensator auf den Erreger abgestimmt und gleichfalls der tertiäre Frequenzmesser, so zeigte dieser, wenn das Wasser durch eine leitende Lösung ersetzt, und wieder auf Resonanz abgestimmt war, jetzt eine Frequenzabnahme des Erregers an. Die Erklärung für diese Wirkung dürfte folgende sein. Durch die vermehrte Dämpfung des Resonanzkreises wird dessen Rückwirkung verkleinert, daher bei magnetischer Kopplung die Induktivität des Erregerkreises erhöht. Bei der Abstimmung auf diese jetzt vergrößerte Welle muß die Kapazität des Resonanzkreises vergrößert werden, was bei der Parallelschaltung des Meß- mit dem Elektrolytkondensator eine Abnahme der DEK vortäuscht.

Für das Vorhandensein einer merklichen Rückwirkung sprachen noch andere Erscheinungen. So zunächst der Umstand, daß bei dieser Kopplung die Abstimmschärfe auch mit Wasser als Dielektrikum merklich geringer war als bei äußerst loser Kopplung; ebenso machten sich dabei Energieentziehung, sowie Verstimmung

1) Dies steht im Gegensatz zu den Aussagen von Walden, Ulich und Werner, welche in ihrer Erwiderung gegen Lattey — l. c. 109 — darauf hinweisen, daß sie die DEK in verschiedenen Gefäßen gleich groß gefunden haben. Es wäre jedenfalls interessant zu erfahren, ob die von ihnen angegebene Meßgenauigkeit von 1 Promille für die DEK erhalten ist aus Messungen an ein und derselben Lösung in verschiedenen Kondensatoren oder ob es sich dabei um die Einstellgenauigkeit für einen bestimmten Flüssigkeitskondensator handelt. Da in der eigentlichen Mitteilung sich keine Angaben über Versuche in verschiedenen Gefäßen finden, ist man zunächst geneigt, das letztere anzunehmen. Die wirkliche Meßgenauigkeit kann natürlich nur aus Versuchen in verschiedenen Gefäßen erhalten werden.

2) Wir haben bei den genau kopierten Versuchen ebenfalls ein Vakuumthermoelement der Göttinger Physikalischen Werkstätten verwendet. Sein Gleichstromwiderstand betrug 13,5 Ohm; bei induktiver Kopplung entsprach es je nach deren Stärke der direkten Einschaltung von 1—2 Ohm in den Resonanzkreis.

im Resonanzkreis deutlich über den Erreger im Frequenzmesser bemerkbar. Die Möglichkeit dieser Fehlerquelle ist von unseren Vorgängern durchaus erkannt worden; sie schreiben an einer Stelle[1]): „Da sich nämlich während einer Messungsreihe[2]) die Dämpfungskonstante des Resonanzkreises dauernd ändert, könnte dadurch bei enger Kopplung merkliche Verstimmung des Sendekreises und damit Verlagerung des Resonanzpunktes herbeigeführt werden." Sie haben auch, wie aus einer anderen Stelle[3]) folgt, das Fehlen einer Rückwirkung dadurch festzustellen gesucht, daß eine Abstandsvergrößerung ihres Kopplungsringes keine Verschiebung des Resonanzpunktes bedingte. Da jedoch die Herren mit dem verhältnismäßig recht unempfindlichen Thermoelement gearbeitet haben, konnten sie, soweit wir dies nach unseren Erfahrungen annehmen müssen, eine wirklich lose Kopplung gar nicht zum Vergleich heranziehen. Wir möchten daher, ohne es als einzige Erklärungsmöglichkeit gelten zu lassen, doch für sehr naheliegend halten, daß ihre Ergebnisse durch diese Fehlerquelle erheblich beeinflußt worden sind.

Zusammenfassend möchten wir unsere Aussagen über die DEK sehr verdünnter Lösungen dahin präzisieren, daß zwar bei den von uns untersuchten Elektrolytlösungen eine Erniedrigung stattfindet, diese aber viel geringer ist, als sie von unseren unmittelbaren Vorgängern angegeben wird. Sie ist vielmehr so klein, daß nach dem Resonanzverfahren ihr Betrag nur ganz roh ermittelt werden kann. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß das Verfahren noch erheblich verbessert werden kann; vielleicht ist es aber zweckmäßiger, auch für diese Konzentrationsgebiete die Dekrementsmethode heranzuziehen, wobei dann, entsprechend unseren an anderer Stelle mitgeteilten Überlegungen die Verwendung längerer Wellen, als wir sie bisher angewendet haben, angebracht sein wird.

Wir möchten im Anschlusse daran noch bemerken, daß ein Umkehren des Effektes, d. h. eine Wiederzunahme der DEK bei höheren Konzentrationen, wie es Walden, Ulich und Werner für nichtwäßrige Lösungen mitteilen und das Fürth auch bei wäßrigen $NaCl$-Lösungen gefunden zu haben glaubt, nach unseren Versuchen an konzentrierteren Lösungen tatsächlich besteht. Von den bisher untersuchten Salzen ist die Erscheinung zweifelhaft bei den Chloriden und Nitraten der Alkalimetalle, deren DEK bei einer Konzentration von 1/10 Mol/Liter sicher noch unterhalb der des Wassers liegt. Die Sulfate der Alkalimetalle zeigen schon eine deutliche Zunahme gegenüber den Chloriden, wenn man gleichleitende Lösungen vergleicht. Erheblich stärker aber sind die Erhöhungen bei den Sulfaten der Schwermetalle, bei welchen bei gleicher Leitfähigkeit, also wesentlich höherer Konzentration die DEK des Wassers nicht unbeträchtlich überschritten wird. Da bei den Chloriden dieser Metalle die Zunahme wieder erheblich kleiner ist, so erscheint es fraglich, ob man dieses Verhalten direkt mit der Ionenwertigkeit in Zusammenhang bringen kann. Zahlenmäßige Angaben hierzu werden wir in einem demnächst erscheinenden zweiten Teil unserer zitierten Arbeit geben.

Kiel und Stuttgart, im August 1926.

(Eingegangen 12. August 1926.)

1) l. c. 186.
2) d. h. beim Untersuchen von Lösungen verschiedenen Leitvermögens.
3) l. c. 199.

Energetische Betrachtungen über die radioaktive Strahlung.

Von Hans Th. Wolff.

Wie J. Chadwick[1]) hervorhebt, kann man aus den α-Strahlen-Zerstreuungsmessungen von Geiger und Marsden schließen, daß bei Gold bis herab zu einer Entfernung von $3 \cdot 10^{-12}$ cm vom Atomzentrum das Coulombsche Gesetz gilt. Es ist anzunehmen, daß letzteres auch bei den radioaktiven Körpern bis zu einer derartigen Annäherung an den Kern anwendbar bleibt. In diesem Falle wären aber α-Strahlgeschwindigkeiten zu erwarten, welche die beobachteten Werte erheblich übertreffen, wie folgende Überschlagsrechnung an einem Beispiele lehrt. Sie möge sich auf Ra als strahlenden Körper beziehen. Da dessen Atomgewicht (226) größer als dasjenige des Goldes (197) ist, muß man damit rechnen, daß beim Ra-Kern das Gebiet, in welchem das Coulombsche Gesetz versagt, weiter hinausreicht als beim Au-Kern. Als nächstliegende einfache Annahme sei vorausgesetzt, daß der Radius r, von dem ab das erwähnte Gesetz gilt, dem Atomgewicht proportional ist. Letzteres ist bei Ra um 4 zu vermindern, da der Kern soeben ein α-Teilchen verloren hat. Somit setzen wir für Ra

$$r = 3 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{222}{197} \text{ cm} = 3{,}4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}.$$

Um eine untere Grenze für die sich ergebende α-Strahlgeschwindigkeit zu erhalten, nehmen wir an, daß im Abstand r vom Atomzentrum das

1) J. Chadwick, Phil. Mag. 40, 734, 1920.

α-Teilchen gerade mit der Geschwindigkeit 0 ankommt. In Wirklichkeit hat man sich zu denken, daß auch noch bei kleineren Abständen eine abstoßende Kraft auf die Partikel wirkt, wenn sie auch geringer ist, als dem Coulombschen Gesetz entspricht. Da die Kernladung des Radiums nach Absonderung des α-Teilchens 86 ε beträgt, erlangt letzteres die Energie

$$E = 2 \cdot 86 \cdot \varepsilon^2 \cdot \frac{1}{3{,}4 \cdot 10^{-12}} \text{ erg} = 115 \cdot 10^{-7} \text{ erg}.$$

Die Energie eines α-Strahles von Ra beträgt nur $E_\alpha = 75 \cdot 10^{-7}$ erg. Es ergibt sich also ein Energieüberschuß $\Delta E = 4 \cdot 10^{-6}$ erg. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den übrigen α-Strahlern der U-Ra-Reihe. (Siehe Anmerkung bei der Korrektur.) Ferner sei erwähnt, daß für $RaTh$ $\Delta E = 3 \cdot 10^{-6}$ und für Pa $\Delta E = 4 \cdot 10^{-6}$ erg ist. Die Energie eines α-Strahles beträgt bei diesen Körpern $8{,}4 \cdot 10^{-6}$ bzw. $7{,}9 \cdot 10^{-6}$ erg. Die angeführte Schwierigkeit kann man durch die Annahme beheben, daß entweder das α-Teilchen den Kern nicht als He^{++} verläßt, oder daß während seiner Aussendung der Kern eine wesentlich andere Anordnung seiner Bestandteile aufweist als die bei den Ablenkungsversuchen benutzten Körper.

Wir wenden uns zunächst der ersteren Annahme zu. Der He-Kern würde nach dieser bei seiner Emission zunächst mit wenigstens einem Elektron beladen sein, von dem er etwa umkreist wird. Nachdem er ein Stück seines Weges durchlaufen hat, müßte er das Elektron wieder abgeben, und dieses oder ein anderes müßte in den Kern gelangen. Es ist nun aber nicht anzunehmen, daß der Kern auf diese Weise ein Elektron von außen aufnehmen kann. Wenn ferner das α-Teilchen eine so starke Anziehung auf das Elektron ausübt, daß es dieses aus dem Kraftfeld des Kernes entfernen kann, so ist es wenig wahrscheinlich, daß eine Veranlassung dafür gegeben sein kann, daß das Elektron dem α-Teilchen entrissen wird, nachdem sich letzteres eine Strecke von dem Kern entfernt hat. Die erstere Annahme dürfte somit kaum zu Recht bestehen.

Wir gehen daher zur zweiten Annahme über, welche auf die Anordnung der Bestandteile des α-strahlenden Atomkernes Bezug nimmt. Die nächstliegende Vorstellung ist wohl die, daß die α-Partikel beim Verlassen des Kernes einen Teil ihrer Energie an ein oder mehrere Kernelektronen abgibt, indem sie diese in energiereichere Quantenbahnen befördert. Vermutlich werden die Elektronen bei der Rückkehr zu stabilen Bahnen die aufgenommene Energie als γ-Strahlung aussenden. Dieser Vorgang könnte sich stufenweise oder auf einmal vollziehen. Dementsprechend ist die Entstehung von γ-Strahlung verschiedener Härte möglich. Im folgenden beschränken wir uns auf die Betrachtung des letzteren Falles, bei dem also die härteste γ-Strahlung zustandekommt. Die Energie dieser γ-Strahlen beträgt mindestens

$$\Delta E = E - E_\alpha,$$

wobei E die obenerwähnte Energie ist, die dem α-Teilchen durch die Coulombsche Abstoßung zugeführt wird. Für Ra beträgt nach obiger Berechnung $\Delta E = 40 \cdot 10^{-7}$ erg. Dieser Energie entspricht die Schwingungszahl $\nu = 6{,}1 \cdot 10^{20}$ und die Wellenlänge $\lambda = 4{,}9 \cdot 10^{-11}$ cm. Wir haben es also mit einer äußerst kurzwelligen γ-Strahlung zu tun, wie sie erst in neuester Zeit aufgefunden worden ist (s. u.). Es wäre von Interesse, wenn sich feststellen ließe, ob manche α-Strahler eine so harte γ-Strahlung aussenden. Auch wenn die oben behandelte erste Annahme zu Recht bestehen sollte, wäre die Emission einer Ätherstrahlung zu erwarten. Diese würde bei dem erwähnten Übergang eines Elektrons in den Kern zustandekommen. Ihre Gesamtenergie müßte mindestens die soeben berechnete Größe ΔE aufweisen.

Die Wellenlänge $4{,}9 \cdot 10^{-11}$ cm ist nahezu die kürzeste, welche bei γ-Strahlen bisher beobachtet worden ist. Nach Black[1]) treten bei $ThB + C + C''$ Wellenlängen von $4{,}8 \cdot 10^{-11}$ und $4{,}7 \cdot 10^{-11}$ cm auf. Noch kurzwelliger ist die Höhenstrahlung, der nach Kolhörster[2]) eine Wellenlänge von etwa $2 \cdot 10^{-11}$ cm zukommt, bzw. eine Energie von etwa $10 \cdot 10^{-6}$ erg. Es ist bemerkenswert, daß diese Energie von derselben Größenordnung ist wie diejenige der schnellsten β-Strahlen. So fand D'Espine[3]) bei $RaB + C$ β-Strahlen bis zu 99,8 Proz. der Lichtgeschwindigkeit, entsprechend einer Energie von $12 \cdot 10^{-6}$ erg. Derselbe Autor erhielt mit Yovanovitch[4]) zusammen bei MTh_2 β-Strahlen von der gleichen Geschwindigkeit, bei $ThB + C$ hält er sogar Strahlen von 99,9 Proz. der Lichtgeschwindigkeit für möglich (etwa $17 \cdot 10^{-6}$ erg.). Nach Smekal[5]) tritt der Quantenvorgang ein, daß sich ein β-Strahlelektron aus dem Kern bis an die Oberfläche des Atoms bewegt und hierbei die Differenz seiner Energiebeträge als γ-Strahlung aussendet. Sonach besteht die Möglichkeit, daß die Höhenstrahlung (von Heß auch Ultragammastrahlung genannt)

1) D. H. Black, Nature **115**, 226, 1925.
2) Werner Kolhörster, Zeitschr. f. Phys. **36**. 147, 1926.
3) J. d'Espine, C. R. **180**, 1403, 1925.
4) D. Yovanovitch et J. d'Espine, C. R. **179**, 1662, 1924 und **180**, 202, 1925.
5) Adolf Smekal, Zeitschr. f. Phys. **10**, 275, 1922. Siehe besonders S. 276.

eine auf diesem Wege entstandene γ-Strahlung von radioaktiver Substanz, die sich vermutlich in außerirdischen Gebieten befindet, ist.

Es sei ferner die auffallende Tatsache hervorgehoben, daß die schnellsten β-Strahlen Energien von ähnlicher Größe wie die α-Strahlen aufweisen. Als Energie der ersteren wurde oben 12 bzw. $17 \cdot 10^{-6}$ erg angegeben, während diejenige der α-Strahlen zwischen 6 und $17 \cdot 10^{-6}$ erg gelegen ist. Ob hier ein innerer Zusammenhang vorliegt, möge dahingestellt bleiben.

Man kann es wohl als wahrscheinlich betrachten, daß alle primären β-Strahlen den Kern mit einer Anfangsgeschwindingkeit von der oben angegebenen Größenordnung verlassen[1]), wenn es auch nur bei einzelnen Körpern gelungen ist, so rasche β-Strahlen wirklich zu messen. Es ist auch damit zu rechnen, daß bei manchen Strahlern die vom Kern ausgesandten Elektronen durchweg oder bis auf einen nicht mehr nachweisbaren Rest in der oben erwähnten Weise γ-Strahlung erzeugen und damit für die β-Strahlung ausscheiden.

Nachdem der Kern ein Elektron (bzw. α-Teilchen) emittiert hat, verursacht nach L. Meitner[2]) die hierdurch bedingte Neuordnung seiner Bestandteile die Kern-γ-Strahlung. Diese Umordnung erfolgt wahrscheinlich stufenweise, so daß die von C. D. Ellis[3]) angenommenen Kernenergieniveaus eine Erklärung finden.

Zusammenfassung.

Nach den α-Strahlenzerstreuungsmessungen von Geiger und Marsden an Gold gilt das Coulombsche Gesetz selbst noch in der geringen Entfernung von $3 \cdot 10^{-12}$ cm vom Atommittelpunkt. Wenn dies auch bei den radioaktiven Körpern der Fall ist, ergeben sich wesentlich zu hohe α-Strahlgeschwindigkeiten. Diese Schwierigkeit kann man am besten durch die Annahme beheben, daß ein α-Teilchen beim Verlassen des Atomkernes Elektronen des letzteren in energiereichere Bahnen befördert. Bei ihrer Rückkehr zu stabilen Bahnen dürften diese Elektronen γ-Strahlung aussenden. Für den Fall, daß diese Rückkehr in einem Zuge erfolgt, wird für *Ra* die Wellenlänge der Strahlen berechnet und mit derjenigen der härtesten bekannten γ-Strahlen und der Höhenstrahlen verglichen.

Es wird gezeigt, daß man letztere als γ-Strahlen auffassen kann. Ferner wird erwähnt, daß vermutlich alle primären β-Strahlen Geschwindigkeiten besitzen, welche der Lichtgeschwindigkeit außerordentlich nahe kommen.

1) Vom Ursprung ihrer Energie kann man sich leicht eine Anschauung bilden. Vgl. Hans Th. Wolff, diese Zeitschr. **25**, 348, 1924.

2) Lise Meitner, Zeitschr. f. Phys. **26**, 169, 1924.

3) C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. London (A) **101**, 1, 1922.

Anmerkung bei der Korrektur.

Nachträglich wurde mir eine Veröffentlichung von Rutherford[1]) bekannt, in welcher dieser die eingangs erwähnte Schwierigkeit durch seine Satellitenhypothese zu beheben sucht. Nach letzterer würden sich die α-Teilchen von vorn herein in genügender Entfernung vom Atomzentrum befinden, indem sie durch nahe gelegene Elektronen festgehalten werden. Auch bei dieser Anschauung ist, ähnlich wie oben, mit der Aussendung von γ-Strahlen zu rechnen, indem vielleicht bei der α-Strahlenemission die genannten Elektronen nach innen gezogen werden. Die angedeutete Vorstellung Rutherfords läßt es allerdings schwer verstehen, daß gemäß der Beziehung von Geiger und Nuttall die Zerfallskonstante durch eine hohe Potenz der α-Strahlgeschwindigkeit ausgedrückt wird[2]). H. Petterson wendet sich gegen die Satellitenhypothese[3]).

In der genannten Arbeit teilt Rutherford mit, daß bei Uran die Zerstreuungsmessungen die ungefähre Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes bis herab zu etwa $3 \cdot 10^{-12}$ cm Abstand vom Atomzentrum zeigen. Daher kann der am Anfang der vorliegenden Notiz berechnete Radius r vielleicht noch etwas kleiner angenommen werden, so daß dann die Energie E und auch ΔE noch größer wird. Bei *Ra* könnte man etwa setzen

$$\Delta E = 7 \cdot 10^{-6} \text{ erg.}$$

Die zugehörige Wellenlänge ist $3 \cdot 10^{-11}$ cm.

1) Ernest Rutherford, Science **62**, 209, 1925 (Phys. Berichte **7**, 1127, 1926).

2) Theoretische Erwägungen hierzu siehe F. A. Lindemann, Phil. Mag. **30**, 560, 1915 und Hans Th. Wolff, Physik. Zeitschr. **21**, 175, 1920.

3) Arkiv för Matematik, Astron. och Phys. (Stockholm) 19 B, Nr. 2.

Dresden, im August 1926.

(Eingegangen 3. August 1926.)

Das Gleichgewicht von Materie und Strahlung in Einsteins geschlossener Welt.

Von W. Lenz.

1. Einleitung.

Eddingtons Theorie der Sternentwicklung legt bekanntlich die Vermutung nahe, daß die von den Sternen ausgestrahlte Energie von Prozessen herrührt, bei denen Atomkerne bzw. Elektronen die ihrer Masse relativistisch entsprechende Energie „zerstrahlen". Um den

Prozeßcharakter des Geschehens im Weltraum zu gewährleisten, hat Nernst dem die Annahme hinzugefügt, daß umgekehrt aus der Weltraumstrahlung spontan Atome von hoher Ordnungszahl entstehen.

In zwei kurzen Noten[1]) legt sich nun O. Stern die wichtige und verlockende Frage vor, welche Beziehung zwischen materieller Dichte bzw. Strahlungsdichte und Temperatur im Weltraum besteht, wenn, in Vereinfachung und Präzisierung obiger Annahmen, die Umwandlung von Materie (Elektronen, Wasserstoffkerne) in Strahlung als reversibel betrachtet wird und thermodynamisches Gleichgewicht im Weltraum herrscht. Stern denkt sich Materie (als ideales Gas) und Strahlung in einen Hohlraum von undurchlässigen Wänden eingeschlossen und errechnet auf einem weiter unten (unter (3)) angegebenen Weg das Entropiemaximum bei festgehaltener Gesamtenergie und festem Volumen. Er findet, daß bei etwa 100 Millionen Grad ein Elektron und bei etwa der 2000 fachen Temperatur ein Wasserstoffkern im cm^3 im Gleichgewicht mit der Strahlung ist. Wegen der zu fordernden elektrischen Neutralität der Welt müßte jeweils ein Elektron und ein H-Kern entstehen bzw. sich zerstrahlen. Trotz dieser Forderung und der dadurch bedingten schwindelnd hohen Gleichgewichtstemperaturen — auch um viele Zehnerpotenzen größere Verdünnungen können sie nicht wesentlich herabsetzen — kann der wissenschaftliche Takt den Thermodynamiker nicht abhalten, es als „sehr verlockend anzunehmen, daß der Weltraum sich im Gleichgewichtszustand befindet". Es scheint nun eine Möglichkeit zu geben die Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnung zu mildern, wenn nicht ganz und gar annehmbar zu machen, und zwar durch Betrachtungen über:

2. Ausdehnung und Energieverteilung von Einsteins geschlossener Welt.

Wenn nämlich zur Herstellung eines Gleichgewichts erforderlich ist, daß durchschnittlich jeder dazu beitragende Elementarprozeß mehrfach hin und zurück durchlaufen, hier also jedes materielle Elementarteilchen mehrfach zerstrahlt und wieder gebildet wird, dann wird es nicht möglich sein einen hinreichend beständigen Hohlraum zu denken. Daher, besonders aber noch aus einem später zu erörternden mehr prinzipiellen Gesichtspunkt, ist es geboten die Sternschen Betrachtungen sogleich auf den ganzen Weltraum anzuwenden, und es wird zweckmäßig sein dabei die Einsteinsche dreidimensional geschlossene Welt zugrunde zu legen. Diese Welt wird als gleichmäßig dicht mit Materie erfüllt gedacht und hat in allen Punkten dieselbe Krümmung, die durch diese Dichte ϱ der Materie bestimmt ist. Zwischen der Gesamt-(Ruh-)masse der Welt M und dem Weltradius R besteht die Beziehung[1]):

$$4\pi^2 R = \varkappa M; \quad \varkappa = 1{,}86 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{g}^{-1}\,\mathrm{cm}. \qquad (1)$$

Es ist nun für das Folgende wichtig, zu bemerken, daß die Strahlungsenergie zur Ausdehnung der Welt keinen Beitrag liefert; wegen Verschwindens des Laueschen Skalars für elektromagnetische Felder fallen diese aus dem Krümmungsskalar heraus[2]). Entsteht aus der Weltraumstrahlung ein materielles Elementargebilde mit der Masse m, so wächst also der Radius der Welt um:

$$\delta R = \frac{\varkappa m}{4\pi^2} = R \cdot \frac{m}{M} = \frac{R}{N}, \qquad (2)$$

wenn alle Elementarteilchen der Welt als gleich angenommen werden und N deren Anzahl bedeutet. Für das Volumen der Welt hat man entsprechend

$$V = 2\pi^2 R^3; \quad \delta V = 3\frac{V}{M} m = \frac{3V}{N} = \frac{3m}{\varrho}. \qquad (3)$$

Es ist also, bei Annahme von Prozessen der Zerstrahlung und Rückbildung der Materie, der Radius der Welt für eine gegebene Gesamtenergie im allgemeinen veränderlich und erst dann fest bestimmt, wenn eine Gleichgewichtsforderung die materielle und die Strahlungsenergie der Welt in ein festes Verhältnis setzt.

Aus (3) ergibt sich ferner eine sehr wichtige allgemeine Folgerung, auf die weiter oben schon Bezug genommen war. Wenn nämlich die Entstehung oder Zerstrahlung eines materiellen Teilchens das Volumen der ganzen Welt ändert, so schließt dies grundsätzlich die Möglichkeit aus, ein im Sternschen Sinn abgeschlossenes Volumen innerhalb der Welt vorauszusetzen[3]).

---

1) O. Stern, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 448, 1925 und Zeitschr. f. physikal. Chemie **120**, 60, 1926.

1) Vgl. z. B. A. Einstein, Vier Vorlesungen über Relativitätstheorie. Braunschweig 1922. S. 69.

2) Hierauf hat mich Herr O. Halpern bei anderer Gelegenheit aufmerksam gemacht, und damit ein Argument gegen die Nullpunktsenergie der Strahlung entkräftet. Bei Zulassung von Wellen bis zu den kürzesten (an radioaktiven β-Strahlen) beobachteten Wellenlängen von $\lambda \backsim 2 \cdot 10^{-11}$ cm erhielte man im Vakuum eine Energiedichte von solchem Betrag, daß die Welt nicht bis zum Mond reichen könnte, wenn diese Strahlung, in materielle Dichte umgerechnet ($u/c^2 \backsim 10^6$), zur Weltkrümmung beiträge.

3) Ich verdanke diesen Gesichtspunkt einer mündlichen Bemerkung von Herrn O. Stern.

De Sitter schätzt die Dichte ϱ der Welt auf etwa 10^{-25} bis 10^{-26} g/cm^{-3}. Für ein Wasserstoffatom wird daher δV von der Größenordnung 10^2 cm^3. Dieser Umstand ändert das Ergebnis der Sternschen Rechnung ganz wesentlich, wie nunmehr zu zeigen ist.

3. Gleichgewichtsberechnung.

Wir haben hier den Sternschen Gedankengang zu reproduzieren mit der Abänderung, daß als Volumen dasjenige der Welt und seine Veränderlichkeit entsprechend (3) genommen wird. Die Materie erfülle den Raum als ideales Gas mit lauter gleichen Atomen, die Strahlung sei schwarz. Es seien nun:

U, S, M, V Gesamtenergie, Entropie, materielle Masse und Volumen der Welt.

m, u_g, s_g die auf das einzelne Gasatom entfallende Masse, Energie u. Entropie.

u_s, s_s Energie und Entropie eines cm^3 schwarzer Strahlung.

T, h, k, c absolute Temperatur, Plancksche und Boltzmannsche Konstante, Lichtgeschwindigkeit.

N, p_g, p_s Gesamtzahl der Gasatome der Welt, Gasdruck und Strahlungsdruck.

Es ist ferner eine Festlegung des Nullzustandes der Energie und Entropie erforderlich; wir setzen mit Stern:

$$\left.\begin{aligned} u_g &= mc^2 + \frac{3}{2} kT; \\ s_g &= \frac{5}{2} k + k \log \frac{V}{N} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Die Gesamtentropie, etwa eines cm^3, soll sich in üblicher Weise additiv aus den Werten für das Gas und die Strahlung allein berechnen; man hat dann für die ganze Welt:

$$U = Nu_g + Vu_s; \quad S = Ns_g + Vs_s.$$

Im Gleichgewichtszustand ist zu fordern $\delta S = 0$ mit $\delta U = 0$, wobei die Variation darin besteht, daß δN Atome gebildet oder zerstrahlt werden, d. h.

$$\begin{aligned} \delta U &= u_g \delta N + N \delta u_g + u_s \delta V + V \delta u_s = 0, \\ \delta S &= s_g \delta N + N \delta s_g + s_s \delta V + V \delta s_s = 0. \end{aligned}$$

Hieraus wegen $\delta u_s = T \delta s_s$:

$$(u_g - Ts_g)\delta N + N(\delta u_g - T\delta s_g) + (u_s - Ts_s)\delta V = 0. \quad (5)$$

Für das mittlere Glied ergibt sich nach (4) $-NkT\delta \log v$, wenn $v = V/N$ das auf ein Atom entfallende Volumen bedeutet, d. h. aber mit Rücksicht auf (3) für δN entstehende Atome[1]):

$$N(\delta u_g - T\delta s_g) = -2kT\delta N.$$

Im letzten Term von (5) ist $u_s - Ts_s = -u_s/3$ einzuführen, und es ergibt sich mit (3) unter Forthebung von δN insgesamt aus (5):

$$u_g - Ts_g - 2kT - \frac{u_s V}{N} = 0. \quad (6)$$

Der Unterschied gegen Sterns Ergebnis ist im wesentlichen das Hinzutreten des letzten Gliedes; dieses ist wegen $V/N \sim 10^2$ cm^3 schon für mäßige Temperaturen ($\sim 1^0$ abs.) groß gegen die beiden mittleren Glieder (man beachte den Logarithmus in s_g) und kann nur durch $u_g = mc^2$ aufgehoben werden, so daß:

$$Nu_g = Vu_s. \quad (7)$$

D. h. im Gleichgewicht müssen Strahlungsenergie und materielle Energie der Welt einander gleich sein, ein Ergebnis von bestrickender Einfachheit. Hiermit ist zugleich auch der Radius der Welt bei gegebener Gesamtenergie bestimmt, indem wegen $Nu_g = Nmc^2 = Mc^2$ der materielle Anteil an der Gesamtenergie durch (7) festgelegt ist. Mit Benutzung des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes[2]) $u_s = aT^4$ kann aus (7) die Temperatur des Weltraumes gefunden werden. Es ist dabei am zweckmäßigsten M und V mittels (1) und (3) durch R auszudrücken, so daß:

$$T^2 = \frac{1}{R}\left(\frac{2c^2}{\varkappa a}\right)^{1/2} \sim \frac{10^{31}}{R}, \quad (8)$$

R in cm zu messen. De Sitters Dichteschätzung entspricht wegen $R^2 = 2/\varkappa\varrho$ einem Weltradius von etwa 10^{26} cm, so daß sich die Temperatur des Weltraumes zu etwa 300^0 abs. errechnete, also immer noch zu hoch.

Die Schätzung des Weltradius ist natürlich reichlich ungewiß, und es erscheint nicht unzulässig, wesentlich größere Werte anzunehmen und damit die aus (8) folgende Temperatur herabzudrücken. Ja, bei hinreichendem Vertrauen in die hier entwickelte Theorie könnte man umgekehrt aus der geschätzten (Höchst-)Temperatur des Weltraumes ein Urteil über die Größe des Weltradius gewinnen. Einer Temperatur von 1^0 abs. würde ein Radius von 10^{31} cm entsprechen, 10^5 mal so groß als de Sitters Wert.

Es ist nun wichtig, nachzuprüfen, ob bei unserem Verfahren auch die frühere Schwierig-

1) In (3) war $\delta N = 1$ gesetzt.

2) Eine Nullpunktsenergie der Strahlung soll wegen der bekannten Unbestimmtheiten dieser Annahme nicht in Betracht gezogen werden.



keit fortfällt, daß immer ein Elektron und ein Wasserstoffkern zugleich entstehen müßte. Denkt man sich die Welt als aus Elektronen und Wasserstoffkernen bestehend und im Zustande vollständiger Dissoziation befindlich, so daß die Materie als Gemisch zweier idealer Gase betrachtet werden kann, so überschlägt man leicht, daß immer noch die Forderung $Mc^2 = u_s \cdot V$ erhalten bleibt. Es macht keinen Unterschied, ob ein Elektron oder ein Wasserstoffkern gebildet oder zerstrahlt wird. Die Neutralitätsforderung reduziert sich dann auf die triviale Bedingung, daß im Gleichgewichtszustand ebensoviel Elektronen als Wasserstoffkerne in der Welt vorhanden sein müssen; da ja stets ebenso viele Gebilde jeder Art erzeugt werden als zerstrahlen, so bleibt der Zustand der Neutralität dauernd erhalten.

Zusammenfassung.

Die Anwendung einer Überlegung von O. Stern betr. das Gleichgewicht zwischen Strahlung und Materie auf Einsteins geschlossene Welt liefert die Bedingung, daß die Strahlungsenergie und die materielle Energie der Welt einander gleich sein müssen und ergibt bei Kenntnis des Weltradius eine Bestimmung der Temperatur des Weltraumes.

(Eingegangen 23. August 1926.)

Die Form der Raum—Zeit-Oberfläche eines Gravitationsfeldes, das von einer punktförmigen Masse herrührt[1]).

Von Enrique Loedel-Palumbo.

Man weiß, daß nach Einsteins Gravitationstheorie die Gravitation nichts anderes als die Kundgebung der nicht-euklidischen Struktur des Universums ist. Die Bahn eines freien Körpers würde eine geodätische Linie der nicht-euklidischen Raum—Zeit-Mannigfaltigkeit von vier Dimensionen sein. Somit ist das Gravitationsproblem nur ein rein geometrisches Problem.

Das Einsteinsche Gravitationsgesetz, — in Formel geschrieben: $G_{rs} = 0$; in welcher G_{rs} der zusammengezogene Tensor von Riemann-Christoffel ist, — führt dahin, als den Ausdruck des Linienelementes der Raum—Zeit-Mannigfaltigkeit den folgenden Ausdruck von Schwarzschild anzunehmen:

$$\left.\begin{aligned} ds^2 = c^2\left(1 - \frac{2Km}{c^2 r}\right)dt^2 - \\ - r^2(dv^2 + \sin^2 v\, d\varphi^2) - \frac{1}{1 - \frac{2Km}{c^2 r}}\, dr^2\ ^{1)} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

wenn die Masse m in dem Anfangspunkt der Polarkoordinaten r, ϑ und φ, t existiert; dann ist K die Newtonsche Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit.

Wenn man $c = 1$ und $2Km = A$ setzt, und wenn man $\vartheta =$ konst. und $\varphi =$ konstant nimmt, folgt:

$$ds^2 = \left(1 - \frac{A}{r}\right)dt^2 - \frac{1}{1 - \frac{A}{r}}\, dr^2, \quad (2)$$

welches der Ausdruck des Linienelementes einer zweidimensionalen Oberfläche ist. Die geodätischen Linien dieser Oberfläche werden die Linien im Universum, welche die Körper im Fallen beschreiben, sein, wenn die Anfangsgeschwindigkeit Null ist oder die Richtung von r hat.

Um uns diese Oberfläche vorstellen zu können und dadurch ein konkretes Bild von ihr zu bekommen, das uns erlaubt, die Ursache der scheinbaren Anziehungskraft — die den Fall der Körper verursacht — zu sehen, tauchen wir sie in den dreidimensionalen euklidischen Raum ein.

Um die durch (2) ausgedrückte Oberfläche in Wirklichkeit umzusetzen, nehmen wir $t = i\tau$ und durch Vertauschung des Vorzeichens von ds^2 erhalten wir:

$$ds^2 = \left(1 - \frac{A}{r}\right)d\tau^2 + \frac{1}{1 - \frac{A}{r}}\, dr^2. \quad (3)$$

Seien x, y und z die orthogonalen kartesischen Koordinaten unseres dreidimensionalen Raumes, in welchem wir die durch (3) ausgedrückte Oberfläche einführen wollen, so haben wir:

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2, \quad (4)$$

in welcher x, y und z gewisse Funktionen von τ und r sein werden:

$$\left.\begin{aligned} x &= X(\tau r) \\ y &= Y(\tau r) \\ z &= Z(\tau r) \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

welche um die Oberfläche zu kennen, bestimmt werden müssen.

---

1) Die Idee zu dieser Arbeit habe ich Herrn Einstein vorgelegt, anläßlich des Empfangs, den die Academia de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales zu Buenos Aires ihm im vorigen Jahre bot, während er unter uns verweilte. Damals hatte ich die Gleichungen (6) noch nicht integriert, später jedoch kam ich dazu.

1) Siehe z. B.: Eddington, Espace, Temps et Gravitation 1921 (Theoretischer Teil, S. 67 ff).

Für die Formeln (5) haben wir:

$$dx^2 = \left(\frac{\partial X}{\partial \tau}\right)^2 d\tau^2 + 2\frac{\partial X}{\partial \tau}\frac{\partial X}{\partial r} d\tau\, dr + \left(\frac{\partial X}{\partial r}\right)^2 dr^2,$$

$$dy^2 = \left(\frac{\partial Y}{\partial \tau}\right)^2 d\tau^2 + 2\frac{\partial Y}{\partial \tau}\frac{\partial Y}{\partial r} d\tau\, dr + \left(\frac{\partial Y}{\partial r}\right)^2 dr^2,$$

$$dz^2 = \left(\frac{\partial Z}{\partial \tau}\right)^2 d\tau^2 + 2\frac{\partial Z}{\partial \tau}\frac{\partial Z}{\partial r} d\tau\, dr + \left(\frac{\partial Z}{\partial r}\right)^2 dr^2.$$

Summierend und die Koeffizienten in (3) und (5) gleichsetzend erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial X}{\partial \tau}\right)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial \tau}\right)^2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial \tau}\right)^2 &= 1 - \frac{A}{r} \\ \frac{\partial X}{\partial \tau}\frac{\partial X}{\partial r} + \frac{\partial Y}{\partial \tau}\frac{\partial Y}{\partial r} + \frac{\partial Z}{\partial \tau}\frac{\partial Z}{\partial r} &= 0 \\ \left(\frac{\partial X}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial r}\right)^2 &= \frac{1}{1 - \frac{A}{r}} \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Diese Formeln müssen wir integrieren, um die Funktionen (5) zu erhalten. Wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} X &= \varphi(r) \cdot \cos \tau \\ Y &= \varphi(r) \cdot \sin \tau \\ Z &= \varphi(r) \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

in welchen, wenn Z nur eine Funktion von r ist, die zweite Gleichung von (6), die der Orthogonalität, identisch befriedigt ist. Indem wir die Werte in die erste der obigen Gleichungen einführen, erhalten wir

$$\varphi(r) = \sqrt{1 - \frac{A}{r}} \quad (8)$$

und indem wir die Werte in die letzte der erwähnten Gleichungen einführen, mit Hilfe von (7) und (8)

$$\left(\frac{dZ}{dr}\right)^2 = \frac{4r^4 - A^2}{4r^4\left(1 - \frac{A}{r}\right)}. \quad (9)$$

Also werden die Funktionen, welche wir suchen, die folgenden sein

$$\left.\begin{aligned} X &= \sqrt{1 - \frac{A}{r}} \cdot \cos \tau \\ Y &= \sqrt{1 - \frac{A}{r}} \cdot \sin \tau \\ Z &= \frac{1}{2}\int \sqrt{\frac{4r^4 - A^2}{r^3(r - A)}}\, dr. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Da $x^2 + y^2 = 1 - \frac{A}{r}$; $r = \frac{A}{1 - (x^2 + y^2)}$ und Z nur eine Funktion von r ist, so stellen die Formeln (10) eine Umdrehungsoberfläche um die Achse Z dar.

Nehmen wir:

$$\left.\begin{aligned} R &= \sqrt{x^2 + y^2} = \sqrt{1 - \frac{A}{r}}; \\ r &= \frac{A}{1 - R^2} \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

dann ist der Ausdruck für Z:

$$Z = \int \sqrt{\frac{4A^2 - (1 - R^2)^4}{(1 - R^2)^4}}\, dR \quad (12)$$

in welchem wir reelle Werte von $\frac{dz}{dR}$ haben für die unten angeführten Werte von R^2:

$$1 - \sqrt{2A} \leq R^2 \leq 1. \quad (13)$$

Für r werden die entsprechenden Variationen, (siehe (11)) folgende sein:

$$\sqrt{\frac{A}{2}} \leq r \leq \infty, \quad (14)$$

für $R^2 = 1 - \sqrt{2A}$ ist $\frac{dz}{dR} = 0$, und für $R^2 = 1$, $\frac{dz}{dR} = \infty$; also ist in dem Intervall (13) $\frac{dz}{dR} > 0$ (wenn man für die Wurzel das positive Vorzeichen nimmt, d. h.. wenn man nur einen einzigen Zweig der Kurve in Betracht zieht).

Da außerdem in dem Intervall (13)

$$\frac{d^2z}{dR^2} > 0$$

so wird die Kurve konkav sein mit Rücksicht auf Z.

Durch das hier gesagte können wir uns eine Vorstellung von der — in Fig. 1 gezeichneten — Kurve machen.

Die Linien: $R =$ konst. werden die Zeitlinien, dargestellt durch Breitenkreise mit Zentrum in der Z-Achse, und die Meridiane der Oberfläche werden die Linien $t =$ konst. sein. Die Bahn eines Körpers, der von A mit der Geschwindigkeit Null ausgeht, würde die geodätische Linie durch A sein, tangentiell zu der Zeitlinie in diesem Punkt. Diese geodätische Linie ist repräsentiert durch die A, B, C Kurve, und im Durchschnitt durch A', B', C'. — Da wir

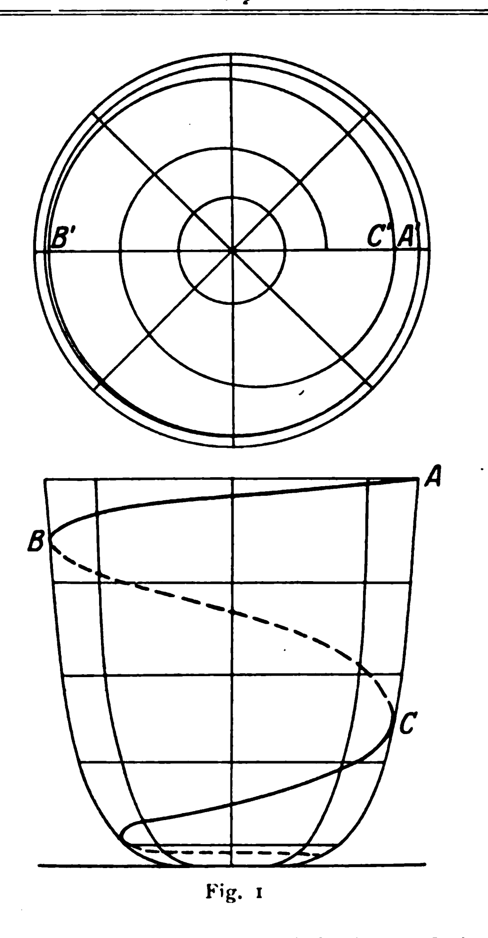


Fig. 1

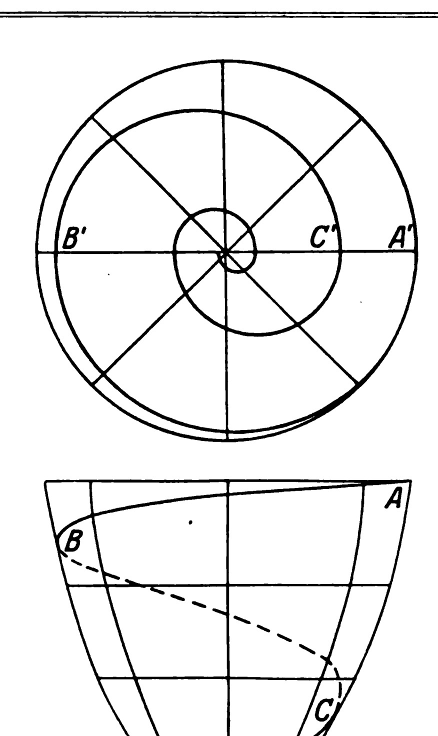


Fig. 2.

$c = 1$ gemacht haben, so wird die geodätische Linie eines Lichtstrahles nahezu bei 45^0 die Zeitlinien schneiden.

Durch (10) sehen wir, daß die Zeit τ wie ein Bogenstück des Breitenkreises fungiert. Für $r = \infty$ ist $R = 1$ und die Länge des Bogens, der in dem Unendlichen die Zeit mißt, wäre gleich dem Winkel α, der gebildet wird von zwei Meridiankurven, aber in einem Abstande R von Z wird die entsprechende Zeit durch

$$\tau' = R \cdot \alpha = R \cdot \tau$$

ausgedrückt sein; und da

$$R = \sqrt{1 - \frac{A}{r}}$$

haben wir:

$$\tau' = \sqrt{1 - \frac{A}{r}} \cdot \tau. \tag{15}$$

Daher erklären sich jetzt äußerst klar durch unsere geometrische Darstellung alle Folgen der Einsteinschen Gravitationstheorie, in welchen nur die Koordinaten r und t vorkommen.

Für $R = 1$ und $r = \infty$ ist die Oberfläche zylindrisch, d. h., sie hat die Krümmung Null, ist also einer Ebene äquivalent, und die geodätischen Linien, die Schraubenlinien sein sollten, verwandeln sich in gerade Linien. Darum, und wie es zu erwarten war, ist diese Oberfläche im Unendlichen euklidisch.

Durch die Formel (3) kann man die Gaussische Krümmung dieser Oberfläche mittels folgender Formel ausrechnen[1]):

$$K = \frac{(12, 12)}{g}, \tag{16}$$

in welcher (12, 12) das einzige Riemannsche Symbol erster Ordnung, das nicht zu Null wird, ist, und g die Diskriminante.

Es resultiert:

$$K = \frac{A}{r^3} \cdot \tag{17}$$

In dem Fall der Erde, wo $A = 1$ (konst.), ist die Krümmung der Raum—Zeit-Mannigfaltigkeit hervorgerufen durch das Gravitationsfeld der Erde, an ihrer Oberfläche nahezu:

$$K = 3{,}9 \ 10^{-27}\,[\mathrm{cm}^{-2}],$$

weshalb man sie in einer kleinen Region als euklidisch ansehen kann, was trotzdem nicht

1) Siehe z. B. Marcolongo, Relatività. Messina 1923, S. 19 ff.

hindert, daß es diese Krümmung ist, die die Gravitation verursacht, weil wir in der Zeit ungeheure Abstände durchlaufen, da eine Sekunde 300000 Kilometern entspricht. Ein Körper wenn er fällt, durchläuft nur etwa 5 Meter in der ersten Sekunde, in welcher die geodätische Linie des Falles sich die ersten 300 Millionen Meter von der Zeitlinie entfernt, gerechnet von dem Punkte auf der gemeinschaftlichen Tangente.

Diese geometrische Veranschaulichung kann man auch erlangen, indem man die reelle Zeit benutzt, d. h., indem man von Formel (2), statt von Formel (3) ausgeht.

Den gleichen Weg folgend, erhalten wir für x und y die gleichen Ausdrücke (10) und für $\frac{dz}{dr}$ statt (9) bekommen wir:

$$\left(\frac{dz}{dr}\right)^2 = -\frac{4r^4 + A^2}{4r^4\left(1 - \frac{A}{r}\right)}. \tag{18}$$

Nehmen wir $\xi = iz$, folgt:

$$\frac{d\xi}{dr} = \sqrt{\frac{4r^4 + A^2}{4r^4\left(1 - \frac{A}{r}\right)}} \tag{19}$$

und wenn wir ξ als Funktion von R ausdrücken, resultiert an Stelle von (12):

$$\xi = \int\sqrt{\frac{4A^2 + (1 - R^2)^4}{(1 - R^2)^4}}\, dR. \tag{20}$$

Der Vorteil, die Oberfläche so auszudrücken, ist, daß man reelle Werte von ξ erhält für Werte von R im Intervalle:

$$0 \leq R \leq 1,$$

woraus folgt, daß das Variationsfeld von r statt (14):

$$A \leq r \leq \infty$$

ist.

In diesem Falle hat man für $R = 0$:

$$\frac{d\xi}{dR} = \sqrt{4A^2 + 1}$$

und da A sehr klein ist, wird der Winkel, den die Generatorkurve im Ausgangspunkt bildet, nahezu 45^0 sein. Auf gleiche Weise, wie vorher, haben wir diesmal für $R = 1$ $\frac{d\xi}{dR} = \infty$,

Für $R = 0$ ist auch

$$\frac{d^2\xi}{dR^2} = 0,$$

d. h., wir haben einen Wendepunkt im Ausgangspunkt.

In der Fig. 2 stellen wir die Oberfläche dar, ohne den Teil zu zeichnen, der dem negativen ξ entspricht.

Schließlich ist der Ausdruck für ξ als Funktion von R, indem wir $\alpha = 4A^2$ nehmen:

$$\xi = \sqrt{1+\alpha}\cdot R + \frac{\alpha}{\sqrt{1+\alpha}}\frac{4!}{3!}\cdot\frac{R^3}{3!} + \frac{\alpha}{\sqrt{1+\alpha}}2(2\times 2 - 1)\frac{5!}{3!}\frac{R^5}{5!} +$$
$$+ \frac{\alpha}{\sqrt{1+\alpha}}\cdot 2^{n-1}(2n-1)\frac{(n+3)!}{3!}\cdot\frac{R^{2n+1}}{(2n+1)!} + \cdots$$
$$= \frac{\alpha}{\sqrt{1+\alpha}}\left[\frac{1+\alpha}{\alpha}R + \frac{2}{3}R^3 + R^5 + \frac{10}{21}R^7 + \frac{7}{54}R^9 + \frac{4}{165}R^{11} + \cdots\right],$$

d. h. eine Reihe, die uniform konvergent ist in dem Intervall:

$$0 < R < 1.$$

Wir glauben, daß es uns gelungen ist, durch diese geometrische Veranschaulichung, in einem Spezialfall ein konkretes Bild zu geben von Einsteins allgemeiner Relativitätstheorie, ein Bild, das die Bedeutung der Gravitation in der nämlichen Theorie verständlich macht.

La Plata, 17. April 1926.

(Eingegangen 30. Juni 1926.)

BESPRECHUNGEN.

Hugo Dingler, Der Zusammenbruch der Wissenschaft und der Primat der Philosophie. 400 S. München, E. Reinhardt. 1926. Geb. M. 16.—.

Es ist nicht leicht, von dem Inhalt dieses nicht nur umfangreichen, sondern auch gedankenreichen Werkes in wenigen Worten Rechenschaft zu geben und es ist überhaupt kaum möglich, wenn man die in vorhergehenden Schriften des Verfassers entwickelten erkenntniskritischen und wissenschaftstheoretischen Überlegungen und Ansichten nicht als bekannt voraussetzen will. Und auch die endgültige Stellungnahme wird wie bei allen philosophischen Untersuchungen trotz aller Schärfe der Deduktionen und Klarheit der Beweisführungen letzten Endes auch

hier Sache des persönlichen Geschmacks bleiben. Aber ich glaube, daß alle nicht ganz aphilosophisch eingestellten Naturwissenschaftler und insbesondere die Physiker dies Buch lesen sollten und auch mit Interesse und Nutzen lesen würden, auch wenn sie in manchen Einzelheiten oder vielleicht sogar in den Grundgedanken anderer Meinung sind wie der Verfasser; mit einem flüchtigen Durchsehen ist es allerdings dabei nicht getan, das Buch macht seinem Leser die Sache nicht eben leicht und verlangt ein eingehendes Studium.

Was der Verfasser zeigen will — ob und wieweit ihm dies gelingt, möge jeder Leser selbst entscheiden — geht vielleicht am besten hervor aus einer Stelle im Vorwort: „... Inzwischen aber wurden alle alten Gesetze der Wissenschaft in Frage gestellt, in immer kürzeren Zwischenräumen wurde in ganzen Wissenschaften das Unterste zu oberst gekehrt und schließlich entstand der Zustand, in dem wir uns befinden. Der Zustand, wo nichts mehr wirklich sicher, alles möglich ist und zugleich auch alles behauptet wird, wo es keine Basis und keine Richtlinien mehr gibt, nichts was sicher wäre". Das Mittel, mit dem der Verfasser den Beweis für diese Behauptung erbringt, sind nicht ein oberflächlicher Dilettantismus und ein Herumreden, sondern ernste historische und sachliche Analyse, erläutert an vielen konkreten Beispielen, das Heilmittel gegen den Zusammenbruch ist gegeben in dem System der reinen Synthese und in dem Primat der Philosophie, angedeutet bereits im Untertitel des Werkes. So steht dem Negativen und dem Pessimismus auch Positives gegenüber. Nicht nur in vielen feinen historischen Betrachtungen — es sei z. B. nur hingewiesen auf die sicher vielen Lesern neue und der Schulmeinung jedenfalls noch vielfach unbekannte Aufklärung über Galileis „induktive" Forschungsmethode — sondern eben in den durch das System der reinen Synthese gegebenen Richtlinien. Hier bleibt allerdings Vieles nur Konstruktion und muß es vorläufig wohl auch bleiben; denn man darf dabei nicht vergessen, daß es sich hier um Prinzipienfragen handelt und daß mit der Aufzeigung eines möglichen Weges schon die Hauptsache gewonnen ist.

Vielleicht wird diese Andeutung, wovon das Buch handelt, in manchen Fachgenossen den Wunsch wecken, es selbst kennen zu lernen und so den Wunsch des Referenten unterstützen, es möge Beachtung und Verbreitung finden. R. Seeliger.

C. F. Elwell, Der Poulsen-Lichtbogengenerator. 180 S. mit 149 Textabbildungen. J. Springer. 1926. M. 13.50.

In den ersten Abschnitten gibt der Verfasser eine kurze Übersicht über die geschichtliche Entwicklung und anschließend eine recht oberflächliche und in ihrer Kürze nur für den Kenner des Gebietes lesbare, für diesen aber in der vorliegenden Form unnötige Einführung in die Theorie des Duddellbogens. Als ein Beispiel für die Art der Darstellung möge die folgende „Ableitung" der statischen Bogencharakteristik genügen: „Ein Lichtbogen besteht aus einem gasförmigen Leiter von bestimmter Länge und bestimmtem Querschnitt, letzterer (?) wird von Ionen gebildet, die in um so größerer Anzahl vorhanden sind, je größer der Strom ist (?). Hieraus ergibt sich, daß der Widerstand des Bogens um so geringer ist, je größer der Strom ist" usw. Sehr viel besser sind die folgenden Abschnitte, die, rein technisch orientiert, die Schaltungen, viele Beispiele von bereits ausgeführten Poulsenanlagen mit instruktiven Bildern, konstruktive Einzelheiten, Hilfsapparate und dgl. bringen. Hier bewegt sich der Verfasser offenbar auf einem ihm genau bekannten Gebiet und hat in der Zusammenstellung eines reichhaltigen Materials sicher nützliche Arbeit geleistet. Den Physiker dürfte vor allem ein Abschnitt über den Poulsengenerator als Meßinstrument interessieren, in dem die Verwendung hochfrequenter ungedämpfter Schwingungen zu Meßzwecken eingehend besprochen ist. Auch ein ausführliches Literaturverzeichnis wird gute Dienste leisten können. R. Seeliger.

W. Schmidt, Der Massenaustausch in freier Luft und verwandte Erscheinungen. Probleme der Kosm. Physik. VII. 8⁰. VIII u. 118 S. m. 5 Figuren. Hamburg, H. Grand. 1925. M. 7.—, geb. M. 8.—.

Führt man in die Bewegungsgleichungen der Luft außer der ablenkenden Kraft der Erdrotation auch die Reibung ein, so ergibt sich bekanntlich für stationäre Strömung eine eigentümliche Windverteilung in der Vertikalen, bei welcher die Windvektoren der verschiedenen Höhenschichten, wenn man sie alle auf den Boden projiziert, mit ihren Spitzen eine für wachsende Höhen immer enger werdende logarithmische Spirale bilden, deren Ursprung schließlich dem von Reibung unbeeinflußten Gradientwind entspricht. Auf der nördlichen Halbkugel hat man dann Rechtsdrehung und Zunahme des Windes mit der Höhe, und zwar geht sowohl die Rechtsdrehung als auch die Zunahme zunächst noch etwas über den Gradientwind hinaus, um dann wieder auf diesen zurükzugehen. Diese zuerst 1908 von Åkerblom, dann auch von Hesselberg und Sverdrup sowie F. M. Exner in die Meteorologie eingeführte Theorie ist derjenigen von Ekman für ozeanische Triftströme nachgebildet. Diese Windverteilung entspricht völlig den aërologischen Beobachtungen, nur zeigen letztere, daß die „Reibungshöhe", d. i. dasjenige Höhenintervall, in welchem der Radiusvektor der Spirale einen Winkel von 180 Grad beschreibt, etwa 1000 m beträgt, und daraus ergibt sich ein Reibungskoeffizient, der den physikalisch bestimmten Koeffizienten der inneren Reibung der Luft etwa 300000 mal übertrifft. Daraus folgt, daß wir es beim Winde überhaupt nicht mit echter Reibung, sondern mit Scheinreibung, nämlich Massenaustausch durch Turbulenz, zu tun haben. Der so bestimmte „virtuelle Reibungskoeffizient" wird dadurch zu einem allgemeinen Koeffizienten des Massenaustausches, der nun maßgebend ist für den Austausch aller Eigenschaften, die den Luftmassen anhaften, wie Wärmegehalt, Wasserdampfgehalt u. a. W. Schmidt hat 1907 in mehreren Abhandlungen diesen wichtigen verallgemeinernden Schritt ausgeführt. Im vorliegenden Buche gibt er nun eine sehr dankenswerte und äußerst anregende Zusammenfassung aller mit Massenaustausch zusammenhängenden Austauschprobleme, und zwar nicht nur im Bereich der Atmosphäre, sondern auch des Meeres. Das Austauschprinzip erweist sich dabei als ungemein fruchtbar und bringt für die verschiedensten Wissenszweige wichtige Beiträge.

Die Herleitung und Diskussion der Grundformel nimmt nur wenige Seiten in Anspruch. Ist s irgendeine Eigenschaft der Masseneinheit Luft, also $\frac{ds}{dz}$ ihr Gefälle mit der Höhe, so entsteht durch den Austausch ein vertikaler Fluß oder Transport dieser Eigenschaft im Betrage von

$$\mathfrak{S} = -A\frac{ds}{dz}$$

wo A der Austauschkoeffizient, in der Atmosphäre

meist (doch variierend) etwa 50 $\frac{g}{cm\,sec}$, ist. Der Hauptteil des Buches besteht nun aus Anwendungen und gliedert sich nach Scheinleitung der Wärme, Scheindiffusion und Scheinreibung.

Bei der Scheinleitung wird zunächst die Wirkung der vertikalen Temperaturverteilung besprochen. Die potentielle Temperatur nimmt mit der Höhe zu. Setzen wir sie in die Gleichung ein, so ergibt sich ein abwärts gerichteter Wärmestrom, der für Mitteleuropa etwa 50 Grammkalorien pro Tag und cm² beträgt. Die Troposphäre wird also nicht vom Boden her geheizt, sondern erwärmt umgekehrt den Boden. In den Tropen kehrt sich allerdings die Richtung des Wärmestromes um. Die tägliche Temperaturschwankung wird in sehr interessanter Weise zerlegt in einen Strahlungsteil und einen Teil mit Scheinleitung, dessen Hinaufwandern zu höheren Schichten sich analog der Wärmeleitung im Boden behandeln läßt. Klimatisch ergibt sich die Regel: je größer der Austausch, desto kleiner die Temperaturschwankung. Der Unterschied zwischen Land- und Seeklima wird darin gefunden, daß die der Unterlage zugestrahlte Wärme auf dem Lande nur durch echte Leitung, auf See durch Scheinleitung, also in viel größerem Maßstab, nach unten abgeführt wird. Nebenher gehen immer entsprechende Anwendungen auf das Wasser, worauf hier nur hingewiesen werden kann.

Bei der Scheindiffusion handelt es sich um sehr mannigfaltige Probleme. Aus der bekannten Verteilung des Wasserdampfes in der Vertikalen und der anderweitig bestimmten Größe des Austauschs läßt sich der aufwärts gerichtete Wasserdampftransport und damit die Verdunstung berechnen. Man erhält etwa 160 mm Wasser jährlich. Umgekehrt kann man auch aus dem Niederschlag der ganzen Erde den mittleren Austausch berechnen und erhält etwa $A = 100$. Weiter wird die Frage der Zusammensetzung der Luft in großen Höhen behandelt, auf die wir am Schluß zurückkommen. Eine Diskussion der Verteilung der Kondensationskerne ergibt, daß 500 Kerne pro Sekunde durch 1 cm² nach oben wandern. Für die Abnahme von Staub, Sand, Treibschnee u. a. mit der Höhe ergibt sich ein Exponentialgesetz, das zahlenmäßig angebbar ist, wenn der Austausch und die Sinkgeschwindigkeit der Teilchen bekannt sind. Auch für Flugdauer und Flugzeiten von Pflanzensamen, Sporen, Blütenstaub usw. ergibt sich eine einfache Theorie, welche die mittleren Verbreitungsgrenzen zu berechnen gestattet. Von großem Interesse ist auch die Anwendung auf luftelektrische Fragen: Die aus der Bodenluft stammenden positiven Ionen werden durch Austausch nach oben geführt. Die Rechnung zeigt aber, daß dieser Konvektionsstrom bei weitem nicht ausreicht, um dem abwärts gerichteten Leitungsstrom die Wage zu halten. Sehr interessant sind auch die Rechnungsergebnisse über die vertikale Verteilung der verschiedenen radioaktiven Zerfallsprodukte auf Grund des Austausches mit Berücksichtigung ihrer Lebensdauer, eine Untersuchung, die Schmidt gemeinsam mit V. F. Hess ausgeführt hat. Beim Wasser wird entsprechend die vertikale Verteilung von Geschiebe, Schlamm, Plankton u. a. behandelt.

Bei der Scheinreibung endlich gelangen die eingangs erwähnten Probleme der Luft- und Wasserbewegung zur Behandlung, die zu einem einheitlichen Bilde zusammengefaßt werden, dann auch das Problem des Energieverbrauchs und Defants Untersuchung über Austauschströme großen Maßstabs über die Breiten, durch welche die Abweichungen der Temperatur der Breitenkreise von ihrem Strahlungsgleichgewicht zahlenmäßig erklärt wird.

Diese noch immer recht unvollständige Übersicht mag einen Eindruck von der Reichhaltigkeit des Inhalts geben. Näher eingehen möchte Referent nur auf den schon erwähnten Abschnitt über die Zusammensetzung der obersten Luftschichten, weil dies Thema gegenwärtig besonders aktuell ist, und mir die Darstellung gerade in diesem Punkt nicht ganz einwandfrei zu sein scheint. Der Verfasser meint, auch in der isothermen Stratosphäre müsse der Austausch noch so bedeutend sein, daß das Diffusionsgleichgewicht verhindert werde und Konstanz der Zusammensetzung in allen Höhen herrschen müsse, und lehnt deshalb die Hypothese der Zone leichter Gase oberhalb 70 km Höhe ab. Er hat berechnet, daß der Austausch nur ein Millionstel, oder bei Berücksichtigung des niedrigen Luftdruckes nur ein Zehntausendstel des in der Troposphäre herrschenden sein dürfte, wenn das Diffussionsgleichgewicht bis auf $^1/_{10}$ genau erfüllt sein sollte, und hält dies für sehr unwahrscheinlich, weil es in der Stratosphäre große Windgeschwindigkeitsdifferenzen gebe, die zu Turbulenz führen müßten, und auch starke zeitliche Windänderungen, bei denen man für die Aufzehrung der mechanischen Energie nur mit dem Austausch auskomme. Auch lasse die Verbreiterung von Meteorschweifen auf Austausch schließen.

Dem Referenten erscheinen diese Gründe nicht zwingend. Meteorschweife hat man bis 45 Minuten ohne wesentliche Verbreiterung beobachtet. Die Windgeschwindigkeiten in der Stratosphäre sind kleiner als im angrenzenden Teil der Troposphäre und nehmen nach oben weiter ab. Für Einzelfälle sind aber die synoptischen Beobachtungen so lückenhaft, daß wir noch wenig über die Bewegungen in der Stratosphäre wissen und eine Energiebilanz wohl heute kaum aufstellen können. Der Austauschkoeffizient variiert auch in der Troposphäre schon innerhalb sehr weiter Grenzen, z. B. fand Bongards in etwa 100 m Höhe 4,2, zwischen 2 und 8 m Höhe nur 0,004, also den tausendsten Teil des ersteren Wertes. Dabei sind dies Mittelwerte. In Inversionen (Sperrschichten) sinkt der Austausch bis auf unmerklich kleine Werte. Nun ist die Stratosphäre isotherm, was nach unseren heutigen Kenntnissen dem Strahlungsgleichgewicht entspricht. Herrschte Austausch, so müßte eine wesentliche Abweichung davon, nämlich eine Temperaturabnahme mit der Höhe, gefunden werden. Die Stratosphäre beginnt überdies mit einer scharfen Grenze. Die einzige Erklärung, die wir für eine solche haben, ist der aus dem Experiment bekannte plötzliche Umschlag von laminarer zu turbulenter Bewegung bei Überschreitung gewisser Grenzbedingungen (Reynoldssche Zahl). Dies alles macht es doch sehr wahrscheinlich, daß in der Stratosphäre laminare Bewegung herrscht und der Austausch ausgeschaltet ist. Luftproben aus Höhen bis über 9000 m zeigen sowohl bei spektroskopischer Untersuchung (Wigand, Konschegg), wie bei chemischer Analyse (Tetens, Wigand) übereinstimmend eine Anreicherung an leichten Gasen schon im oberen Teil der Troposphäre. Um so mehr ist eine Zunahme in der Stratosphäre zu erwarten. Auch wenn man die verschiedenen indirekten Anzeichen für die Realität der Zone leichter Gase wegen Vieldeutigkeit aus dem Spiel läßt, ist m. E. nach der Gesamtheit unserer heutigen Kenntnisse das Diffusionsgleichgewicht in der Stratosphäre wahrscheinlicher als ein nennenswerter Austausch und Konstanz der Zusammensetzung.

Diese Bemerkungen, die sich nur auf einen kurzen Abschnitt beziehen, können natürlich den großen Wert von Schmidts Buch, das eine Fülle von Anregungen auf den verschiedensten Gebieten enthält, in keiner Weise beeinträchtigen. Alfred Wegener.



F. Berger, Das Gesetz des Kraftverbrauches beim Stoß. Untersuchungen über die gesetzmäßigen Beziehungen beim Stoß elastischer Körper. Gr. 8°. VII u. 192 S. mit 67 Abb. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn. 1924. Geh. M. 9.—, geb. M. 12.—.

Das Buch von Dr. Ing. Berger gibt auf den ersten 50 Seiten einen wertvollen kritischen Überblick über die bisherigen theoretischen und experimentellen Arbeiten über den Stoß. Dabei werden vor allem die neueren Arbeiten von Ramsauer, R. Plank und Seehase eingehend besprochen. Im zweiten Abschnitt geht der Verfasser auf seine eigenen Arbeiten über den Stoß ein. Bisher wurde der Ermittlung der Kraft beim elastischen Stoß weniger Beachtung geschenkt. Das kam daher, daß man in der Regel die Formänderung, die beim Stoß auftritt, ermittelte und erst daraus auf die Stoßkraft schloß. Im Gegensatz zu diesen Arbeiten hat der Verfasser bei seinen Versuchen unmittelbar die Stoßkraft als Funktion des Weges bestimmt. Er hat sich dabei auf den elastischen Stoß beschränkt, wobei die Elastizitätsgrenze des Materials nirgends überschritten wird. Die beiden aufeinander stoßenden Körper sind Pendel mit gemeinsamer Achse, deren elastische Eigenschaften an den Stoßstellen genau bekannt sind. Die Stoßstellen sind als Pufferfedern ausgebildet, für die man durch einen Vorversuch den Zusammenhang zwischen Kraft und Formänderung genau feststellen kann, wobei letztere verhältnismäßig groß und daher der Messung beim Versuch leichter zugänglich ist.

Außerdem bestimmt der Verfasser die Stoßkraft als Funktion der Zeit. Die Versuchseinrichtung ist bemerkenswert. Als Zeitskala zur Messung der sehr kurzen Stoßdauer wird die Periode eines Wechselstromes benützt. Die an den Stoßstellen verwendeten Federn bestimmen das Elastizitätsgesetz, d. h. die Beziehung zwischen der Stoßkraft P und dem Stoßweg ξ wofür man allgemein $P = c \cdot \xi^m$ setzen kann. Das Hookesche Gesetz würde $m = 1$ verlangen. Hertz hat beim Stoß zweier Stahlkugeln den Wert $m = 3/2$ erhalten. Bei den Puffern, die der Verfasser an der Stoßstelle hauptsächlich verwendet hat, läßt sich für den ganzen verhältnismäßig großen Bereich der Formänderung das Elastizitätsgesetz durch $m = 0{,}36$ gut annähern.

Im einzelnen wird der Höchstwert der Stoßkraft als Funktion der Stoßgeschwindigkeit auf Grund der Gesetze der Mechanik für den elastischen Stoß ermittelt und mit den Versuchen des Verfassers auf Grund des erwähnten Elastizitätsgesetzes verglichen. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend. Ferner wird die Stoßkraft als Funktion der Zeit zunächst theoretisch, und zwar unter Zugrundelegen einmal des Hookeschen Gesetzes $m = 1$ und andererseits des allgemeinen Elastizitätsgesetzes mit beliebigen m ermittelt. Auch hier hat der Versuch eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem theoretischen Resultat ergeben.

Es muß anerkannt werden, daß der Verfasser durch seine Versuchseinrichtung den elastischen Stoß in allen Einzelheiten richtig verfolgen kann; denn der Prüfstein der Versuche ist in diesem Fall die gute Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen der Mechanik, die den elastischen Stoßvorgang vollkommen zu erklären vermag, sobald das Elastizitätsgesetz bekannt ist.

Außer diesem Resultat enthält das Buch noch manche wertvolle Hinweise über den Stoßvorgang und über Stoßversuche. Insbesondere sei hier auf den schon von anderen Autoren hervorgehobenen Unterschied zwischen dem eigentlichen elastischen Stoß und dem Schwingungsvorgang wie er beim Längsstoß zylindrischer Stäbe oder beim Biegestoß auftritt, hingewiesen. In diesen Fällen überlagern sich die Schwingungen der Stäbe dem eigentlichen Stoßvorgang, der dadurch nicht rein in die Erscheinung tritt.

Zusammenfassend kann man das Bergersche Buch als eine sehr wertvolle Arbeit bezeichnen, an der der Forscher, der sich mit Stoßvorgängen beschäftigt, nicht achtlos vorübergehen darf, und aus dem jeder Techniker und Physiker viel lernen kann.

L. Föppl.

O. Hahn, Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde? 64 Seiten. Berlin, Julius Springer. 1926. Preis brosch. M. 3.—.

Vorliegendes Büchlein ist ein erweiterter Vortrag, gehalten in einer öffentlichen Sitzung der Preußischen Akademie der Wissenschaften. Es wendet sich an wissenschaftlich interessierte Laienkreise. Kurze Anmerkungen am Schlusse geben genauere Belege für den Fachmann.

Es wird kurz auf die länger bekannten Berechnungen über das Alter der Erde hingewiesen. Ausgehend von der Kant-Laplaceschen Kontraktionshypothese, wird die Lord Kelvinsche erwähnt, die aus der geotermischen Tiefenstufe und aus der Wärmeleitfähigkeit der Gesteine für das Erkalten der Erde vom feurig-flüssigen bis auf den jetzigen Zustand eine Zeitdauer von 20—40 Millionen Jahren ergibt

Aus den ältesten sedimentären Ablagerungen und aus dem Beginn der Kochsalzzufuhr der Flüsse zum Meere berechnet der Geologe eine Zeitspanne von ungefähr 100 Millionen Jahren. • Zu weit längeren Zeiträumen kommt die Paläontologie. Sie fand in den ältesten Sedimentärschichten Versteinerungen hochentwickelter Tiere, die auf ein viel früheres Entstehen der organischen Lebewelt schließen lassen, als die Geologie sie bestimmt.

Altersbestimmungen der Gesteinsschichten aus dem Gehalt von Helium und Blei in Uranmineralien geben eine größere Genauigkeit. Radioaktive Prozesse werden durch keinerlei äußere chemische oder physikalische Einwirkungen beeinflußt.

Die Methode der Bleibestimmung ist die zuverlässigere von beiden. Man muß nämlich annehmen, daß Helium in beträchtlichen, aber nicht genau bestimmbaren Mengen — ungefähr doppelt soviel als vorhanden — aus dem Urangestein entwichen ist. Eine beigegebene Tabelle gibt den Heliumgehalt verschiedener Mineralien und ihr Alter, für Sphen des untersten Präkambriums 570 Millionen Jahre.

Eine Tonne Uran bildet pro Jahr ungefähr 0,1 mg Blei. Der Bleigehalt der Uranmineralien gibt ein recht hohes Alter für Bröggerite. Das mittlere des untersuchten Karbons ergab sich zu 335, des mittleren Präkambriums zu 1050—1350, für das untere Präkambrium sogar 1600 Millionen Jahre.

Dem Einwand, das Blei stamme gar nicht aus dem Uran, läßt sich durch folgende Überlegung begegnen. Gewöhnliches Blei hat das Atomgewicht 207,2. Das durch Abspaltung von 8 Heliumatomen aus dem Uran, dessen Atomgewicht 238 ist, entstandene hat 206. Genaue Atomgewichtsbestimmungen, wie sie vor allem von Hönigschmid in München ausgeführt wurden, ergeben, ob das Blei aus dem Uran stammt oder ob es sich um gewöhnliches handelt. Atomgewichtszahlen zwischen 206 und 207,2 ergeben dann ein Mischungsverhältnis der beiden Bleiarten.

Altersbestimmungen aus Thormineralien sind unsicherer, da Thorium selten rein auftritt, meistens in Mischung mit Uran. Kanadische präkambrische Uraninite ergaben mit Thoriumuntermischungen ein Alter von 1100—1333 Millionen Jahren.

Pleochroitische Höfe oder Halos wurden ebenfalls zu Altersbestimmungen herangezogen. Durch Bestrahlung von Glimmer mit konzentrierten α-Strahlen erzeugten Joly und Rutherford in kurzer Zeit künstlich dieselben Verfärbungen, wie man sie in den Höfen oder Halos findet. Aus der Stärke des Radiumpräparates berechnet sich die Anzahl der α-Teilchen, die zur Erzeugung einer bestimmten Färbung erforderlich ist. Durch Vergleich dieser mit den in der Natur gefundenen und unter einer plausiblen Annahme über den Urangehalt des Einsprenglings berechnet man für Glimmer aus dem Unterdevon eine Lebensdauer von 470 Millionen Jahren

Es wird nun eine Wärmebilanz der Erde gezogen, die sich im wesentlichen folgendermaßen darstellt:

Wäre die Verteilung der radioaktiven Stoffe im Inneren der Erde die gleiche, wie man sie in der oberen Erdrinde vorfindet, so wäre die Wärmeproduktion unseres Planetens 150 mal zu groß. Radioaktive Substanzen müssen sich also nur in den oberen Schichten befinden. Diese Annahme erscheint zunächst sehr erstaunlich, da sie die schwersten Elemente sind. Untersuchungen von Goldschmidt über die geochemischen Verteilungsgesetze machen diese Annahme wahrscheinlich. Jeffreys berechnet die Gesteinsschicht, in der der Gehalt an radioaktiver Substanz auf die Hälfte sinkt, auf ungefähr 9 km. Wärmeein- und -ausstrahlung von außen kompensieren sich in 10 m Tiefe, wo eine im Sommer und Winter bis auf 0,1 Proz. konstante Temperatur herrscht. Die geochemische Tiefenstufe, die in 1 km schon eine Temperaturzunahme von 30° ergibt, wird im wesentlichen durch den Zerfall radioaktiver Substanz aufrecht gehalten. Die hohen Temperaturen im Innern der Erde bleiben wegen der außerordentlich geringen Wärmeleitfähigkeit der Gesteine erhalten, der Wärmestrom aus dem Innern an die Oberfläche ist ein sehr geringer.

Zum Schluß wird auf die rhythmischen Oberflächenänderungen der festen Erdkruste kurz eingegangen. Seit der ersten geologischen Schichtenbildung sind nach Joly zum mindesten sechs große Erdrevolutionen, Umformungen der Erdoberfläche, erfolgt, die zum großen Teil auf Anspeicherung radioaktiver Zerfallswärme zurückgeführt werden können.

Man wird vielleicht nicht allen Einzelheiten der Darstellung, insbesondere der doch sehr hypothetischen Theorie der Erdrevolutionen nach Joly zustimmen wollen. Es ist aber sehr dankenswert, daß sich hier ein anerkannter Fachmann der Radiumforschung über die Zuverlässigkeit der radioaktiven Daten für die Altersbestimmung der Erde ausspricht und diese viel erörterte Frage in so übersichtlicher Weise diskutiert. Auch die hohen Zahlen brauchen kein Bedenken zu erregen. Die hier nicht erwähnte Theorie der Mondablösung führt auf ein ähnliches Alter der Erde.

E. Angenheister.

L. Heffter, Was ist Mathematik? Gr. 8°. 161 S. mit 40 Figuren im Text. 2. Auflage. Berlin, Theodor Fisher. 1925. M. 3.50.

Ein wirklich reizendes Büchlein, das jeder gebildete Mensch lesen sollte. In Form zwangloser Unterhaltungen, die ein Professor der Mathematik während einer Seereise mit einem Kaufmann führt, wird dem Leser ein Überblick über die Probleme und Methoden der mathematischen Wissenschaft gegeben, den jeder Laie verstehen dürfte. Von der Entwicklung des Zahlbegriffs geht's bis zur vierdimensionalen Welt der Relativitätstheorie in lebendiger Schilderung, ohne Benutzung von Formeln, dagegen unter ausgiebiger Zuhilfenahme einfacher und anschaulicher Zeichnungen. Eine Namenliste mit Jahreszahlen gibt eine übersichtliche Orientierung über die großen Mathematiker, soweit sie im Text Erwähnung gefunden haben, und ein sorgfältiges Sachregister gestattet rasches Wiederfinden solcher Stellen, deren nochmalige Durchsicht sich bei der Lektüre der späteren Kapitel als notwendig erweisen sollte.

Harry Schmidt.

Rudolf Fueter, Das mathematische Werkzeug des Chemikers, Biologen und Statistikers. Vorlesungen über die höheren mathematischen Begriffe in Verbindung mit ihren Anwendungen. Zürich, Leipzig, Berlin, Orell Füssli. 1926. Geh. M. 12.—, geb. M. 14.40.

In einfacher und klarer Weise führt das Buch in die Grundbegriffe der Differential- und Integralrechnung mit Einschluß der Fehlerrechnung ein und zerfällt dementsprechend in 6 Teile: Differentialrechnung, Anwendungen der Differentialrechnung, Integralrechnung, Anwendungen der Integralrechnung, Fehlerrechnung und Differentialgleichungen. In beständiger Würdigung des Standpunktes des Naturwissenschafters durch Anwendung der gebotenen Theorie auf Beispiele aus allen Gebieten der Naturwissenschaften lernt der Leser die heutige hohe Bedeutung der Differential- und Integralrechnung für seine Studien kennen. Das Vorgehen des Verfassers ist, im ganzen genommen, zum größten Teil das übliche, wenn es auch im einzelnen durch viel Eigenartigkeit sich auszeichnet. Beginnend mit den Variablen und dem Funktionsbegriff führt es über gleichförmige und ungleichförmige Prozesse und die einfachen Funktionen zu den Grundformeln und Hauptsätzen der Differentialrechnung, zur Theorie der einfachen Maxima und Minima, den Grundlagen der analytischen Geometrie durch geometrische Anwendung. Bei der Integralrechnung treten naturgemäß unbestimmtes und bestimmtes Integral hervor mit der zentralen Aufgabe der Flächenberechnung unter besonderem Hinweis des Verfassers auf die allgemeine Eigenschaft des heutigen Standes der Naturwissenschaften, daß sich ihre Hypothesen nicht auf die Funktion selbst, sondern auf das Maß der Veränderung beziehen. Die drei wichtigsten Auswertungsmethoden der einfachen Integralrechnung: Substitutionsmethode, Partialbruchzerlegung und partielle Integration mit wiederholter besonderer Behandlung des Grundproblems im Hinblick auf die naturwissenschaftliche Forschung schließen die auch hier oft durch Anwendungen ergänzte Theorie der Integralrechnung. Es folgen Taylorsche und Mac Laurinsche Reihen, sog. unbestimmte Ausdrücke (nicht vollständig), Funktionen zweier Variablen mit besonderer Beachtung der Maxima und Minima von Funktionen zweier Argumente, Methode der kleinsten Quadrate, analytische Interpolation einer Beobachtungsreihe. In einem besonderen Kapitel geben Grundsätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung, Gaußsche Fehlerrechnung und Grundzüge der mathematischen Statistik einen kurzen, aber guten Einblick in das Wesentliche der Fehlerrechnung und ein nur zu eng begrenztes Kapitel über lineare Differentialgleichungen I. Ordnung schließt.

Die Art und Weise, wie der Verfasser den Stoff behandelt, ist mustergültig und ganz auf den Natur-

wissenschafter mit den zahlreichen, sorgfältig ausgewählten, instruktiven Beispielen zugeschnitten. An einigen wenigen Stellen scheint uns eine Verbesserung möglich zu sein, wo zwar übliche, aber u. E. nicht ganz einwandfreie Darstellungen verwendet werden. So z. B. auf den Seiten 189 und 203, mit der im ersten Fall nicht vorbereiteten Umgehung des Differential-Quotienten als Grenzwert vermittelst anschaulicher sein sollender, aber im Grunde genommen in jener Art nicht wohl zulässiger Ausdrucksweise in endlichen Differentialen und im zweiten Fall die unkorrekte Erwähnung eines nie bestehenden Dreieckes, „das wir als rechtwinklig annehmen dürfen". Dazu einige Übersehen auf Seite 34 bei der Definition der Geschwindigkeit und eine Verwechslung zwischen Elektromotorischer-Kraft und Stromstärke hinsichtlich Priorität. Auch können wir uns mit dem Gesamttitel und den Überschriften der Kapitel II und IV nicht befreunden, da erstens die Differential- und Integralrechnung doch mehr als bloßes Werkzeug, auch für den Naturwissenschafter, sein muß, wie der Verfasser in seiner Einleitung selbst betont, wenn sie mit Erfolg verwendet werden soll und weil zweitens die Anwendungen sich bei weitem nicht auf diese beiden Kapitel beschränken.

Das Buch zählt zu den geeignetsten Werken für eine Einführung dieser Art und sei jedem mathematisch interessierten Naturwissenschafter empfohlen.

Koestler.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1926/27.

Technische Hochschule Aachen. **Starke**: Experimentalphysik I, 4; Übungen im physikalischen Laboratorium: a) Praktikum 4 und 2, b) für Vorgeschrittene, 4, c) Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **v. Kármán**: Mechanik III, 4, Übungen, 1; Aerodynamik als Einleitung zum Flugzeugbau, 3; Seminar über ausgewählte Kapitel der Mechanik und der theoretischen Physik (mit Blumenthal und Hopf, 2; Flugtechnisches Seminar, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten auf dem Gebiete der Mechanik und Flugtechnik, ganztägig. — **Seitz**: Kinetische Gastheorie und Theorie der Wärmestrahlung, 2; Theoretische Optik, 2; Experimentalphysik, enzyklopädischer Kurs, 2; Übungen im physikalischen Praktikum für Bauingenieure, 2. — **Polis**: Allgemeine Meteorologie: Aerologie, 1; Ausgewählte Kapitel der Meteorologie, 1; Meteorologische Technik, 1, Übungen, 2—4. — **Steubing**: Photographie, 1, Übungen, 4; Grundlagen der technischen Physik, 2, Übungen, 2. — **Kirschbaum**: Ausgewählte Kapitel der Physik: Über Röntgenstrahlen, 1; Ergänzungen zur Experimentalphysik, 1. —

Universität Basel. **Hagenbach**: Experimentalphysik II, 6; Physikalisches Praktikum für Vorgerücktere, tägl., für Anfänger (mit Veillon), 8; Anwendung der Spektroskopie in den Naturwissenschaften, 1; Physikalisches Kolloquium, 14 tägig, 2 *g*. — **Matthies**: Einführung in die Grundlagen der theoretischen Physik II, 5; Allgemeine Relativitätstheorie II, 2; Mathematisch-physikalisches Seminar, 1. — **Veillon**: Mathematisch-physikalische Übungen, 2. — **Zickendraht**: Nieder- und mittelfrequente Wechselströme, 2; Wechselstrompraktikum, 3; Fortschritte der Akustik und Telephonie, 1. — **Zehnder**: Synthese des Stoffes, 1; Maschinenkunde für Chemiker I, 1. — **Schmidt**: Physikalisch-chemische Prozesse an Explosionsmotoren, 1; Die Begründer und Förderer der physikalischen Chemie, 1. —

Universität Berlin. **Nernst**: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Kolloquium (mit v. Laue), 2 *g*; Physikalische Forschungsarbeiten (mit Wehnelt, Pringsheim, Hettner und Jentzsch), tägl. — **Planck**: Theorie der Wärme, 4. — **Wehnelt**: Elektrizitätsleitung in Gasen, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 7 und 3; Praktikum zur Erlangung von Handfertigkeit für das naturwissenschaftliche Arbeiten, 3. — **v. Laue**: Einführung in die Quantentheorie, 2; Mathematisch-physikalische Übungen, 1 *g*; Physikalisches Proseminar (mit Einstein, Pringsheim, Hettner und Ladenburg), 1½. — **v. Ficker**: Praktische Wetterkunde: Wettervorhersage, 1; Meteorologisch-aerologisches Kolloquium (mit Hergesell), 2 *g*; Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Knoch), tägl. *g*. — **Hergesell**: Aerologische Meßmethoden und Aufgaben, 2 Tage *g*. — **Paschen**: Die Grundlagen spektroskopischer Forschung, 2. — **Blasius**: Praktische Übungen für Fortgeschrittene, 7. — **Pringsheim**: Ausgewählte Kapitel aus der Experimentalphysik, 3; Bandenspektra und Molekülbau, 1 *g*; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 7. — **Wellmann**: Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften in römischer Zeit II, 1. — **Reichenbach**: Die erkenntnistheoretischen Probleme von Raum und Zeit, mit besonderer Berücksichtigung der Relativitätstheorie, 3; Übungen über die erkenntnistheoretischen Probleme von Raum und Zeit, 2. — **Byk**: Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 2. — **Westphal**: Ausgewählte Kapitel der Experimentalphysik, 3. — **Hettner**: Mechanik deformierbarer Körper, 4. — **Henning**: Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 2. — **Grüneisen**: Elektrische und magnetische Eigenschaften der Metalle, 1. — **Kiebitz**: Ausgewählte Kapitel aus der Theorie der elektrischen Wellen, 1 *g*. — **Ladenburg**: Magnetismus und Magneto-Optik, 1. — **Meitner**: Radioaktive Prozesse, 1. — **Gehrcke**: Ausgewählte Kapitel aus der modernen Optik, 1. — **Jentzsch**: Ausgewählte Kapitel der physiologischen Optik, 1; Optisches Praktikum für Fortgeschrittene, 4. — **Martens**: Experimentelle Hochfrequenztechnik, 1; Theoretische Hochfrequenztechnik, 1. — **Scheffer**: Wissenschaftliche Mikroskopie und Mikrophotographie, nach Vereinbarung, *g*; Angewandte wissenschaftliche Photographie, nach Vereinbarung, *g*. — **Less**: Praktische Witterungskunde, 1. — **Fock**: Über die Entwicklung der Naturphilosophie in der Neu- und Jetztzeit, 1; Einleitung in die Physik und Chemie, 1; Elemente der Kristallographie, 1. — **Bennewitz**: Statistische Mechanik, 1. — **Simon**: Thermische Meßtechnik, 1. — **Grotrian**: Einführung in die Seriengesetze der Atomspektren, 1. — **Mark**: Optik der Röntgenstrahlen, 1. — **Bothe**: Durchgang von Elementarteilchen durch Materie, 1. — **Weißenberg**: Ausgewählte Kapitel aus der Stereochemie, 1. — **Knoch**: Allgemeine Klimatologie, 2. — **Kähler**: Atmosphärische Elektrizität und Radioaktivität, 1. —

Technische Hochschule Berlin. **Kurlbaum**: Experimentalphysik, 4; Physikalische Übungen, 4; Ausgewählte physikalische Übungen für Vorgeschrittene, 8. — **Kock**: Vorkurs zur Physik, im Oktober, 6; Physikalische Übungen, 4, für Chemiker, 8; Drahtlose Telegraphie und Telephonie I und II, 4; Radiotelegraphisches Kolloquium: Besprechung neuer Arbeiten, Stationsbetrieb usw., 14 tägig, nach Vereinbarung, *g*; Radiotelegraphische Übungen, 8; Hochspannungserscheinungen und -Messungen, 2. — **Krigar-Menzel**: Theorie der elektrischen und magnetischen Erscheinungen, 4. — **Becker**: Theorie der Wärme: Thermodynamik, 3, Übungen, 2; Atomistik I, 2. — **Schachenmeier**: Ausgewählte Probleme aus der theoretischen Physik, 2. — **Cranz**: Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 1½, Übungen, 4. — **Angenheister**: Einführung in die Geophysik I, 2; Geophysikalisches Seminar, 2. — **Korn**: Die Telegraphengleichung, 2; Bildtelegraphie, 1. — **Gehlhoff**: Physikalische Grundlagen der Lichttechnik, 2. — **Kassner**: Die meteorologischen Grundlagen von Wasserbau und Wasserwirtschaft, 2. — **Koschmieder**: Theoretische Meteorologie I und II: Dynamik und Thermodynamik, 1. — **Leithäuser**: Empfangstechnik der drahtlosen Telegraphie und Telephonie (mit Versuchen), 1. — **Luyken**: Erdmagnetismus, 1. — **Engl**: Elektrische

Entladungen in Gasen und ihre Anwendung in der Technik, 2; Akustische Aufgaben und Apparate in der Technik, 1. — **Pirani**: Einführung in die theoretische Behandlung chemischer und physikalischer Probleme mit besonderer Berücksichtigung graphischer Methoden I und II, 1. — **Weidert**: Geometrische Optik, $1^1/_2$; Seminar für optisches Rechnen, $1^1/_2$; Optische Instrumentenkunde, 1; Übungen im Gebrauch optischer Instrumente, 2 oder 4. — **Schulz**: Einführung in die physiologische Optik, 1. — **Seegert**: Handfernrohre und bildaufrichtende Prismensysteme, 1; Ausgewählte Kapitel aus der Spektroskopie, 1. — **Richter**: Beugungstheorie der optischen Abbildung, 1. —

Universität Bern. **Greinacher**: Experimentalphysik: Wärme, Elektrizität, Magnetismus, 5, Ergänzungen, 1; Repetitorium der Physik, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Gruner), nach Vereinbarung *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerücktere, 3 halbe Tage; Physikalisches Vollpraktikum, tägl. — **Gruner**: Einleitung in die theoretische Physik, 1; Optik: Elektromagnetische Lichttheorie, 4; Molekulare Wärmetheorie, 2; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Koestler**: Anwendung der Mathematik auf Physik, Chemie und Biologie I: Infinitesimale Methoden, 2; Anwendungen der Elastizitätslehre, 1—2. —

Universität Bonn. **Konen**: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 8, für Fortgeschrittene, 12; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Pflüger, Eversheim, Grebe, Mecke), 2. — **Pflüger**: Theorie der Elektrizität, 5. — **Eversheim**: Technische Physik, insbesondere Elektrotechnik, mit Übungen, 2; Physikalische Technologie: Elektrotechnik, Rundfunk, 2. — **Grebe**: Einführung in die theoretische Physik, 4; Anleitung zu selbständigen Arbeiten aus der Physik der Röntgenstrahlen, tägl. — **Mecke**: Einführung in das physikalische Praktikum, 1; Grundlagen der wissenschaftlichen Photographie, 1. — **Dannemann**: Geschichte der Naturwissenschaft: Prinzipien, Wege und Hilfsmittel der naturwissenschaftlichen Forschung, 2. —

Technische Hochschule Braunschweig. **Diesselhorst**: Experimentalphysik I: Elektrizität und Magnetismus, 4; Einführung in die Theorie der Elektrizität, 3; Physikalisches Praktikum I und II; Physikalisches Kolloquium, 14 Tage, 2 *g*. — **Bergwitz**: Elektrische Leitung in Gasen, mit Versuchen, 2; Elektronisch-radiologisches Praktikum, 1 Nachmittag. —

Universität Breslau. **Reiche**: Mechanik deformierbarer Körper: Elastizitätstheorie und Hydrodynamik, 5, Seminar, 1 *g*; Ausgewählte Probleme der Atomdynamik, 2. — **Jüttner**: Die Relativitätstheorie von Eddington, 1. — **Bartels**: Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Übungen, 1 *g*. —

Technische Hochschule Breslau. **Waetzmann**: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3; Physikalisches Zwischenpraktikum, halbtägig; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, tägl. — **N. N.**: Aerostatik, 1; Das Verkehrsluftschiff, 2. —

Technische Hochschule Brünn. **N. N.**: Allgemeine und technische Physik I: Elektromagnetische Erscheinungen, 2; Technische Physik IIa: Elektromagnetische Erscheinungen, 3; Physikalisches Praktikum, 3. — **Lohr**: Physik a: Technische Physik, 2; Physikalisches Praktikum, 4. — **Kresnik**: Meteorologie und Klimatologie, 3. —

Bergakademie Clausthal. **Valentiner**: Experimentalphysik I: Mechanik starrer, flüssiger, gasförmiger Körper, Wellenlehre, Elektrizität und Magnetismus, 4; Physikalisches Praktikum, 3; Physikalische Grundlagen der Wärmetechnik: Mechanische Wärmetheorie, 2; Kolloquium der Physik und Chemie (mit Birckenbach), 2 *g*; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. —

Technische Hochschule Danzig. **Ramsauer**: Experimentalphysik, 5; Einführung in das kleine physikalische Praktikum, 1; Kleines physikalisches Praktikum, $3^3/_4$; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, unter besonderer Berücksichtigung der Demonstrationsphysik, tägl.; Großes physikalisches Praktikum, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Buchwald), 1 *g*; Physikalisches Handfertigkeitspraktikum, $3^1/_2$. — **Buchwald**: Analytische Mechanik, 4, Übungen, 2 *g*; Ausgewählte Kapitel der neueren Physik, 1. — **Kalähne**: Einführung in die Radio- und Elektrophysik, 1; Quantentheorie und Spektroskopie, 1; Ausgewählte Kapitel aus der Atom- und Molekulartheorie, 1; Übungen in Photographie und Reproduktionsverfahren I, für Anfänger (mit Federlin), 3, II, für Fortgeschrittene (mit Federlin), tägl.; Großes radio- und photophysikalisches Praktikum (mit Federlin), tägl.; Radio-Praktikum I und II, tägl. — **Federlin**: Photographie, einschließlich der Reproduktionsverfahren, 1; Röntgenkunde, 1; Spezielle Kapitel aus dem Gebiete der Photographie, 1. —

Technische Hochschule Darmstadt. **Rau**: Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Mechanik der festen, flüssigen und gasförmigen Körper, Wärme, Schwingungslehre (einschließlich Akustik), Geometrische Optik, Farbenlehre, Wellenlehre des Lichtes, 5; Physikalische Übungen, 3 Nachmittage, für Fortgeschrittene, 4 halbe Tage; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium, 1 *g*. — **Zeißig**: Experimentalphysik: Magnetismus, Elektrostatik, Elektrische Ströme, Optik, 3; Physikalische Meßkunde und Apparatebau, 2; Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 1—2; Kolloquium in technischer Physik (mit Reutlinger), 1; Arbeiten aus der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Baerwald**: Theorie der Wärme, 2. — **Knipping**: Schwingungen (mechanische, elektrische usw.), 2, Übungen, 1. — **Georgii**: Spezielle aeronautische Meteorologie, 1; Meteorologie des Luftverkehrs, Meteorologie des Segelfluges; Meteorologisch-flugwissenschaftliches Kolloquium, 2; Wetterkundliche Übungen, 1. — **Limmer**: Photographische Übungen A, für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 6, B, für Anfänger und Fortgeschrittene, 3; Photographisches Kolloquium, 1 *g*; Grundlagen der Photographie, 2; Photographische Optik und Projektionskunde, 1; Theorie und Praxis der technischen Kopierverfahren, verbunden mit Übungen, 1. —

Technische Hochschule Dresden. **Dember**: Experimentalphysik I, 5; Physik für Bauingenieure, 4; Physikalisches Praktikum I, 6 oder 3, II, einschließlich Laboratoriumstechnik, 9; Praktikum für größere physikaliche Arbeiten, 20; Physikalisches Kolloquium (mit Toepler und Wiarda), 14tägig, 2 *g*. — **Luther**: Photographie, 2; Photographisches Praktikum für Anfänger: Positiv- und Negativprozesse, Vergrößern und Projizieren, Stereoskopie, Arbeiten mit orthochromatischen Platten, Exkursionen, 4 und 8; Photographisches Praktikum für Fortgeschrittene: Sensitometrie, Farbenphotographie, Filter- und Plattenguß, Spektro-, Mikro-, Kriminal- und Röntgenphotographie, sonstige Sonderverfahren, Prüfung photographischer Chemikalien, photographisch-chemische Arbeiten, 4, 8 und 12; Selbständige Arbeiten, 2 und 4, ganz- oder halbtägig; Physikalisch- und anorganisch-chemisches Kolloquium (mit Foerster, Lottermoser und Müller), 1 *g*. — **Toepler**: Theoretische Physik: Optik, 3, Übungen, 1; Dioptrik, 2; Größere physikalische Arbeiten, ganztägig; Kolloquium über Strahlenforschung (mit Saupe und Wiedmann), 4wöchentlich, 2 *g*. — **Wiedmann**: Röntgenstrahlen und ihre Anwendung, 1; Röntgentechnische und spektroskopische Übungen, 3; Selbständige Arbeiten, ganztägig. — **Wiarda**: Theorie

der Integralgleichungen (mit Anwendungen), 2; Beziehungen zwischen Licht, Elektrizität und Magnetismus vom Standpunkt der Elektronentheorie, 2. — **Alt**: Einführung in die Physik der Atmosphäre, 1. — **Goldberg**: Mikrophotographie, insbesondere Mikrokinematographie, 1. — **Klughardt**: Die analytische Verrechnung optischer Systeme: Seidelsche Gleichungen usw., mit Übungen, 2; Das Mikroskop, mit Übungen, 1; Die Fernrohre (ihre Bauart und Wirkungsweise), 1. —

Universität Erlangen. **Gudden**: Experimentalphysik II, 5; Besprechung physikalischer Tagesfragen (mit Reiger), 1 *g*; Übungen für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, 20 und 40; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Reiger**: Theoretische Physik: Mechanik, 4, Übungen, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten, 40. —

Universität Frankfurt a. M. **Wachsmuth**: Experimentalphysik II: Optik und Elektrizität, 5; Elektrische Wellen, 1; Repetitorium der Experimentalphysik I, 1; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 6, für Fortgeschrittene, tägl., für Mediziner, 2; Selbständige Arbeiten (mit Meißner), ganztägig; Physikalisches Kolloquium (mit Madelung), 14 tägig, 2. — **Madelung**: Elektrodynamik, 4; Physikalische Übungen, 1; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Meißner**: Höhere Experimentalphysik III: Optik, Atomtheorie, 3, Übungen, 1; Besprechung von neueren physikalischen Arbeiten, 2; Die physikalischen Grundlagen der wissenschaftlichen Mikroskopie, 1. — **Seddig**: Über Bildtelegraphie und Fernsehen, 1; Photographisches Praktikum, 4 und 8; Leitung selbständiger Arbeiten aus dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie, tägl.; Übungen im Anstellen von physikalischen Vorlesungsversuchen mit Projektionsübungen, 2. — **Déguisne**: Elektrischer Gleichstrom, 3; Magnetismus, 1; Kleines elektrotechnisches Praktikum, 3 oder 6; Großes elektrotechnisches Praktikum, 6 halbe Tage; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig; Kolloquium über angewandte Physik (mit Dessauer), 14 tägig, 2. — **Dessauer**: Einführung in die medizinische Physik I: Grundlagen, Mechanik, Wärmelehre, 1½; Seminar für medizinische Physik: Lektüre und Besprechung neuerer Arbeiten und Probleme des Gebietes, 2; Wissenschaftliche Arbeiten für fortgeschrittene Physiker und Mediziner, tägl. — **Bestelmeyer**: Wissenschaft und Fabrikation: Ausgewählte Kapitel aus der angewandten Physik, 1. — **Gramberg**: Ausgewählte Kapitel aus der Technischen Thermodynamik, 2. — **Linke**: Luftelektrizität, 2; Die Konstitution der oberen Atmosphäre, 1; Meteorologisch-physikalisches Kolloquium, 2. — **Gutenberg**: Der Aufbau des Erdkörpers, 1. — **Stüve**: Wetterkunde, 2, Übungen, 1 Nachmittag. —

Bergakademie Freiberg. **Brion**: Elektrotechnik, 3; Elektrotechnisches Praktikum, 2; Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum (mit Ludewig), 2; Elektrisches Kolloquium, nach Vereinbarung. — **Ludewig**: Radiumkunde, 1; Radioaktives Praktikum, 3; Einführung in das physikalische Praktikum, 1; Physikalisches Repetitorium, 1; Einführung in die Geophysik, 1. —

Universität Freiburg i. Br. **Mie**: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5, Mathematische Ergänzungen, 2; Physikalische Übungen für Naturwissenschaftler, 6; Kleines physikalisches Praktikum, 3; Physikalische Übungen für Fortgeschrittenere, tägl.; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*. — **Cohn**: Wellentheorie des Lichtes, 3. — **Koenigsberger**: Partielle Differentialgleichungen in der mathematischen Physik: Schwingung und Strömung, mit Übungen, 4; Elemente der Relativitätstheorie, 2; Einführung in die praktische Geophysik, 1 *g*; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Hammer**: Praktische Röntgenkunde für Mediziner, 1; Elektrizitätsdurchgang durch Gase, 1. — **Lyon**: Elektrische Schwingungen, 1. —

Universität Gießen. **König**: Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, 5; Physikalisches Praktikum für Mathematiker und Naturwissenschaftler (mit Cermak), 6, für Vorgeschrittene, nach Vereinbarung; Physikalisches Praktikum (mit Cermak), für Chemiker und Pharmazeuten, 3, für Mediziner, 3, für Landwirte, 3; Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten (mit Cermak), tägl.; Übungen in Demonstrationsversuchen und Behandlung einfacher theoretischer Hausaufgaben für Lehramtskandidaten (mit Cermak); 14tägig, 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Jaffé und Cermak), 14tägig, 2. — **Müller**: Funktechnisches Praktikum, 2—3. — **Jaffé**: Wärmetheorie, 4; Übungen zur theoretischen Physik, 1; Einführung in die allgemeine Relativitätstheorie, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Fromme**: Meteorologie, 2. — **Cermak**: Handfertigkeitspraktikum, 3; Höhere Experimentalphysik: Akustische Probleme, 1. — **Uller**: Einführung in die technische Mechanik, 1; Technik des elektrischen Gleich- und Wechselstromes, 2; Einführung in die Quantentheorie, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. —

Universität Göttingen. **Franck**: Physikalisches Praktikum für Physiker und Mathematiker, 7, für Mediziner, Chemiker und Naturwissenschaftler, 4; Physikalisches Seminar, 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Born, Pohl, Reich), 2 *g*. — **Born**: Elektrizität und Magnetismus, 4, Übungen, 1; Seminar über Struktur der Materie, 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. *g*. — **Pohl**: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 4; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Hilbert**: Mathematische Methoden der Quantentheorie, 4. — **Reich**: Ausgewählte Kapitel aus der angewandten Elektrizität mit Experimenten, 2; Elektrophysikalisches Praktikum, 3; Seminar über angewandte Elektrizität, 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Prandtl**: Aeromechanik, 4; Anleitung zu selbständigen Arbeiten auf dem Gebiete der Mechanik, einschließlich der Hydrodynamik und Aerodynamik, tägl.; Kolloquium über Fragen der angewandten Mechanik (mit Nadai, Betz und Schuler), 2 *g*. — **Wiechert**: Die Erde im Weltganzen, mit astronomischen, physikalischen und geologischen Ausblicken, 1 *g*; Das Polarlicht und seine kosmischen Beziehungen, 1 *g*; Physik des Erdkörpers: Gestalt, Beschaffenheit, Ebbe und Flut, Erdbeben, Geologisches, 2; Erdmagnetismus und Luftelektrizität, 1; Geophysikalisches Seminar: Vorträge der Mitglieder, 2 *g*; Geophysikalisches Praktikum, nach Vereinbarung, *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Geophysik, nach Vereinbarung, *g*. — **Hertz**: Methodenlehre der Naturwissenschaften II: Prinzipien der Logik, 2; Übungen über B. Russels „Wissen von der Außenwelt", 2. — **Hoppe**: Geschichte des Äthers von Aristoteles bis Einstein, 1. — **Nadai**: Mechanik der Kontinua: Elastizitäts- und Festigkeitslehre, 4, Übungen, 2; Mechanikpraktikum, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten in der Elastizitäts- und Festigkeitslehre, tägl. — **Sponer**: Grenzgebiete zwischen Chemie und Physik, 1. — **Oldenberg**: Spektroskopie, 1. — **Goetz**: Theorie und Technik der Wechselstrom- und Schwingungsmessungen, 1. — **Betz**: Aerodynamische Meßmethoden, 1, Übungen, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Hydro- und Aerodynamik, tägl. — **Schuler**: Angewandte Schwingungslehre, 1; Die Relativitätstheorie von Einstein (allgemeinverständlich), 1 *g*. —

Universität Graz. **Benndorf**: Experimentalphysik: Elektromagnetismus, 3; Physikalisches Rechnen, 2; Physikalische Übungen für Anfänger I (mit Rumpf), 6, II, 9; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. außer Sonnabend, *g*; Besprechung physikalischer Fragen (mit Radakovic), 2 *g*. — **Heß**: Experimentalphysik I, 5; Physikalische Besprechungen, 2 *g*. — **Radakovic**: Thermodynamik, 5; Seminar für theoretische Physik, 2 *g*. — **Rosenberg**: Methodik des Unterrichtes in der Physik, 1 *g*; Übungen in der Anstellung physikalischer Schulversuche, 2 *g*. — **Wegener**: Einführung in die Geophysik,

3; Besprechungen aus Gebieten der kosmischen Physik (mit Hillebrand), 2 *g*. — **Brell**: Vektorenrechnung, mit Übungen, 3. — **Rumpf**: Ausgewählte Kapitel aus der neueren Elektrizitätslehre, 2. —

Technische Hochschule Graz. **Kohlrausch**: Physik I: Optik, 2, II: Physikalische Mechanik und Wärmelehre, 5. — **N. N.**: Schwachstrom-(Fernmelde-)Technik, 3. —

Universität Greifswald. **Krüger**: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 4; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, 6; für Mediziner und Pharmazeuten, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl.; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten (Kolloquium) (mit Seeliger), 1½ *g*. — **Seeliger**: Einführung in die Hydrodynamik, 2, Ergänzungen und Übungen, 2; Quantenmechanik, 1 *g*; Anleitung zu selbständigen Untersuchungen, tägl. — **Mauz**: Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 3; Einführung in die Wechselstromtechnik, 2; Drahtlose Telegraphie und Fernsehen, 1 *g*; Hochfrequenz-Praktikum, 3. — **Reinkober**: Die Radioaktivität, 2; Einführung in das Physikalische Praktikum, 1; Physikalisches Handfertigkeitspraktikum, 3. —

Universität Halle. **Hertz**: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 4; Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie, 1; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, 6, für Landwirte und Pharmazeuten, 2, für Mediziner, 3; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*. — **Schmidt**: Theorie des Magnetismus und der Elektrizität, 4; Übungspraktikum für angewandte Physik, 6; Technisch-wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*. —

Universität Hamburg. **Koch**: Experimentalphysik II: Wärme, Elektrizität, 3; Physikalisches Praktikum (mit Goos, L. Müller und Minkowski), 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Lenz, Möller und Stern), 2. — **L. Müller**: Anleitung zur Ausführung von physikalischen Schulversuchen, 2. — **Lenz**: Kinetische Theorie der Wärme, 4; Theoretisch-physikalisches Vortragsseminar (mit Stern und Pauli), 2. — **Pauli**: Allgemeine Relativitätstheorie, 1. — **Minkowski**: Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 1; Physikalisches Proseminar (mit Estermann und Pauli), 2. — **Goos**: Photometrie, 1. —

Technische Hochschule Hannover. **Precht**: Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 4 und 6; Arbeiten im physikalischen Laboratorium für Fortgeschrittene, ganz- und halbtägig; Physikalisches Kolloquium (mit Herweg), 2. — **Herweg**: Elektromagnetische Lichttheorie und Optik, 2, Übungen, 1; Drahtlose Telegraphie und Telephonie I, 2; Hochfrequenzpraktikum, 3. —

Universität Heidelberg. **Lenard**: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 4; Physikalisches Praktikum (mit Becker und Schmidt), 6; Physikalisches Seminar, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten (mit Becker und Schmidt), 35. — **Rasch**: Über elektrische Bahnen, 1. — **Strecker**: Einführung in die technische Physik, 2. — **Peppler**: Meteorologische Übungen, 3. — **Becker**: Theoretische Mechanik, 4; Theorie des Lichtquants, 1; Theoretisch-physikalische Übungen, 2 *g*. — **Schmidt**: Radiologie: Wellenstrahlung I: Das Licht und die Spektren, 2. —

Universität Innsbruck. **Schweidler**: Experimentalphysik I, 4; Physikalische Meßmethoden I, 1; Besprechungen neuerer Arbeiten aus dem Gebiete der kosmischen Physik (mit Defant), 1 *g*; Physikalisches Praktikum, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, 10 *g*. — **N. N.**: Theoretische Physik (ein noch zu bestimmender Abschnitt), 5, Seminarübungen, 20 *g*. — **Lerch**: Physik I, 5. — **Hammerl**: Wechselstromtechnik, 2 *g*. —

Universität Jena. **Wien**: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 4; Physikalisches Praktikum: a) für Mathematiker und Physiker (mit Busch), 6, b) für Chemiker und Pharmazeuten (mit Busch), 4, c) für Mediziner und Landwirte (mit Busch), 3, d) für Fortgeschrittene (mit Busch und Joos), 10; Leitung physikalischer Spezialaufgaben (mit Auerbach, Straubel, Busch und Joos), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Esau), 2 *g*. — **Busch**: Experimentalphysik für Fortgeschrittene: Elastizität, Wärme, Optik, 2; Physikalisches Seminar (mit Joos), 1 *g*. — **Auerbach**: Einführung in die theoretische Physik: Begriffe, Prinzipien, Methoden, 3; Kinetische Theorie der Gase, 1; Das Weltbild der modernen Naturlehre, 1. — **Joos**: Molekulartheorie der physikalischen Eigenschaften der Stoffe, 2; Theorie der Ausbreitung der elektrischen Wellen, 1; Theoretisch-physikalisches Seminar, 1 *g*. — **Esau**: Gleichstromtechnik, 3; Kraftmaschinen für Landwirte, 1; Technisch-physikalisches Praktikum, 3; Großes technisch-physikalisches Praktikum, tägl.; Technisch-physikalisches Seminar, *g*. — **Ambronn**: Einführung in die Theorie des Mikroskops, mit Übungen, 2; Leitung selbständiger Arbeiten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Mikroskopie, tägl. — **Siedentopf**: Geschichte des Mikroskops, 1. —

Technische Hochschule Karlsruhe. **Gaede**: Physik I A, 2, II A, 2; Physikalisches Laboratorium, 6; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Schleiermacher**: Grundlagen der Elektrotechnik und Meßkunde I, 3; Theoretische Elektrizitätslehre I, 3; Elektrotechnisches Laboratorium I, 6, für Vorgeschrittene, einschließlich Hochspannungs-, Hochfrequenzmessungen und drahtlose Telegraphie (mit Richter und Hausrath), 8. — **Peppler**: Meteorologische Übungen, 4. — **Riede**: Technische Optik B: Wellen- und Strahlenlehre, 2; Ausgewählte Abschnitte der Atomtheorie, 1. — **Spuler**: Physiologische Optik, 2. —

Universität Kiel. **Geiger**: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 4; Radioaktivität, 1 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 8 und 4, für Doktoranden (mit Kossel), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Kossel und Zahn), 1½ *g*. — **Kossel**: Theorie der Optik und Wärmestrahlung, 4, Übungen, 1; Ausgewählte Fragen der theoretischen Physik, für Vorgeschrittene, 1 *g*. — **Zahn**: Ergänzungen zur Experimentalphysik: Vorführung und Besprechung ausgewählter Versuche, 2; Meteorologie für Landwirte, 1. — **Martienssen**: Mechanische und elektrische Schwingungen und ihre technischen Anwendungen, 2. — **H. Schmidt**: Anleitung zu physikalischen Schülerübungen, 1. —

Universität Köln. **Rinkel**: Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Elektrizität, 5; Physikalisches Seminar, 1 *g*; Kleines physikalisches Praktikum, 7; Großes physikalisches Praktikum, tägl. außer Sonnabend. — **Försterling**: Analytische Mechanik, 4; Seminar für theoretische Physik, 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Falkenhagen**: Übungen zur analytischen Mechanik, 2; Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, mit Übungen, 4; Grundlagen der Akustik, 1 *g*. — **Wever**: Theorie des Magnetismus, 1. —

Universität Königsberg i. Pr. **Kaufmann**: Experimentalphysik II: Optik, Elektrizität, 5; Physikalisches Praktikum (mit Gans), 6; Seminaristische Übungen, 1½ *g*; Physikalisches Kolloquium, 14 tägig, (mit Gans) 1½ *g*. — **Hoffmann**: Experimentalphysik II: Elektrizitätslehre, 2; Radioaktivität, Röntgenstrahlen, Atombau, mit Demonstrationen, 1; Physikalisches Praktikum, 2. — **Gans**: Theorie des Lichts, 4; Übungen zur theoretischen

Physik, 1 *g*; Experimentelle und theoretische physikalische Arbeiten für Fortgeschrittene, ganztägig, *g*. — **Kretschmann**: Einführung in die Relativitätstheorie, 3; Theorie der spezifischen Wärme, 2. —

Universität Leipzig. **Wiener**: Experimentalphysik II: Licht, Magnetismus, Elektrizität, 4; Höhere Physik, experimentelle und mathematische Ergänzungen zur allgemeinen Experimentalphysik, 2; Physikalisches Praktikum (mit Möbius und Kämpf), 9; Praktikum für Fortgeschrittene (mit Möbius und Kämpf), 9; Selbständige physikalische Arbeiten (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), tägl.; Physikalisches Praktikum für Mediziner (mit Möbius und Kämpf), 3; Physikalisches Kolloquium, $1^1/_2$ *g*. — **N. N.**: Thermodynamik, 4; Selbständige physikalische Arbeiten (mit Schmidt), tägl. — **Marx**: Die experimentelle Messung an Kathoden-Radium-Röntgenstrahlen und ihre Theorie, 1; Quantentheorie und chemische Reaktionen, 1; Radiologisches Praktikum: Messung der Ionisation der Gase und der ionisierenden Strahlungen, 2. — **Haas**: Die Physik der Atome, *g*. — **Möbius**: Neuere Fortschritte der Spektroskopie, 1. — **Schiller**: Hydro- und Aerodynamik, 2; Besprechung von einzelnen Fragen und neuere Arbeiten der angewandten Mechanik, $1^1/_2$ *g*. — **Kämpf**: Farbenphotographie, 1. — **Karolus**: Elektrotechnik I, 1; Elektrische Meßtechnik, 1; Elektrotechnisches Praktikum, 3. — **Schmidt**: Die Integralgleichungen der Mechanik, 2. — **Weickmann**: Das Problem der Wettervorhersage, 2 *g*; Thermodynamik der Atmosphäre, 2; Arbeiten im Geophysikalischen Institut, tägl. *g*; Geophysikalisches Praktikum, 3; Geophysikalisches Kolloquium, 14 tägig, 2 *g*. —

Universität Marburg. **Schaefer**: Experimentalphysik II: Optik und Elektrizität, 5; Physikalisches Kolloquium, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Senftleben), 3 oder 6, für Mediziner (mit Senftleben), 3, für Fortgeschrittene: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Schulze und Senftleben), tägl. — **Schulze**: Strahlungs- und Quantentheorie, 5; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2. — **Senftleben**: Einführung in die theoretische Physik: Optik, Elektrizität, 2. — **Berek**: Die Abbildung im Mikroskop und Fernrohr, 1; Berechnung optischer Systeme, 2; Einführung in die Meteorologie, 1. —

Universität München. **W. Wien**: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 5; Physikalische Übungen, 4 oder 8; Anleitung zu selbständigen Arbeiten für Geübtere, tägl.; Übungen für Fortgeschrittene, ganztägig. — **Sommerfeld**: Mechanik, 4, Übungen, 2 *g*; Seminar (mit Wentzel), 2 *g*; Ausgewählte Fragen der Quantentheorie, 2. — **Graetz**: Einleitung in die theoretische Physik I, 4; Die neuere Entwicklung der physikalischen Vorstellungen und Begriffe, mit Demonstrationen, 1. — **Schmauss**: Meteorologie I, 4; Seminar, 1 *g*. — **Rüchardt**: Ausgewählte Kapitel der höheren Experimentalphysik, $2^1/_2$; Seminar über neuere Fragen der Experimentalphysik (mit Kirchner), $1^1/_2$ *g*. — **Donle**: Einführung in die elektromagnetische Lichttheorie, 2 *g*. — **Wentzel**: Vektoranalysis: Einführung in die theoretische Physik, 3; Optik der Kristalle, 1. — **Kirchner**: Lichtelektrizität mit Experimenten, 1. —

Technische Hochschule München. **Zenneck**: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, Optik, Magnetostatik, Elektrostatik, 6; Physikalisches Praktikum, 4 oder 8, für Fortgeschrittene, nach Vereinbarung; Wissenschaftliche physikalische Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Fischer**: Grundzüge der Physik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 3; Elektron- und Atombau, 2; Elemente der theoretischen Physik I: Mechanik, Hydrodynamik, Elastizität, Gastheorie, Wärmelehre, 4, Übungen, 1; Praktisch-physikalische Übungen: Aufbau und Handhabung von Apparaten, 4; Einführung in die wissenschaftlichen Methoden der Physik: Anleitung zu selbständigen Arbeiten, 8. — **Kühl**: Geometrische Optik, 2. — **v. Angerer**: Physik und Technik des Hochvakuums, 1. — **Knoblauch**: Anwendungen der Thermodynamik auf physikalisch-chemische Erscheinungen, 2; Technisch-physikalisches Praktikum, 4; Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiete der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Reiher**: Einführung in die Gesetze der Wärmeübertragung: Leitung, Konvektion und Strahlung, 2; Einführung in die Gesetze der Schalltechnik, 1; Probleme des Wärmeschutzes und der Schalltechnik im Bauwesen, 2. — **Emden**: Meteorologie und Klimatologie, 2; Elektromagnetische Lichttheorie, 2. — **Dieckmann**: Drahtlose Telegraphie und Telephonie, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus dem Gebiete der angewandten Physik, nach Vereinbarung. — **Kulenkampff**: Die Röntgenstrahlen: Eigenschaften, physikalische und technische Bedeutung, 1. — **Nusselt**: Heizung und Lüftung, 3. —

Universität Münster. **G. Schmidt**: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Szivessy), 3 und 6, für Mediziner, 3, für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar (mit Szivessy), 14 tägig, 2 *g*. — **Kratzer**: Elektrodynamik, 4, Übungen, 2 *g*; Ausgewählte Kapitel der Hydrodynamik, 3; Die Kristalle, 1; Theoretisch-physikalisches Seminar, 14 tägig, 2 *g*. — **Szivessy**: Elektromagnetische Theorie des Lichtes, insbesondere Kristalloptik, 2. — **Siemens**: Elektrotechnik, insbesondere elektrische Kraftübertragung mit Vorführungen und Lichtbildern, 2 *g*. —

Universität Prag. **Rausch-Traubenberg**: Experimentalphysik, I, 5; Einführung in die Physik, 5; Physikalisches Praktikum I, 3 bzw. 6 *g*; Physikalische Vortragsübungen, 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Frank und Fürth), 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig *g*. — **Frank**: Differentialgleichungen der Mechanik und Physik, 4; Die Beziehungen zwischen Physik und Philosophie, 1; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Spitaler**: Kosmische Physik I: Astrophysik, 4; Geophysikalische Probleme, 1. — **Fürth**: Einführung in die theoretische Physik III, 4; Theorie der Strahlung, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig *g*. — **Pollak**: Allgemeine Klimatologie III, 2; Theoretische Meteorologie: Unperiodische Erscheinungen, 2. —

Technische Hochschule Prag. **Tuma**: Physik: Reine Mechanik, 5; Technische Physik, 3; Physikalisches Praktikum, 3 und 6. — **Lichtenecker**: Ausgewählte Kapitel der Physik: Grundzüge der Quantentheorie, 2. — **Koerner**: Thermodynamik, 2. —

Universität Rostock. **Füchtbauer**: Experimentalphysik: Wärme, Elektrizität, 4; Physikalische Übungen, 8; Physikalisches Seminar (Kolloquium) (mit Schottky), 14 tägig, $1^1/_2$ *g*; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Schottky**: Elektro-Thermodynamik, 4, Übungen, 1; Relativitätstheorie, 14 tägig, $1^1/_2$. — **Falckenberg**: Allgemeine Meteorologie, 1; Meteorologisches Praktikum für Fortgeschrittene, tägl., für Anfänger, 4. —

Technische Hochschule Stuttgart. **Regener**: Physik I: Experimentalmechanik einschließlich Akustik, 3, III: Elektrizität I, 3; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittenere, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium: Besprechung neuerer Arbeiten (mit Ewald), $1^1/_2$. — **Reichenbach**: Physikalische Messungen, 2. — **Fues**: Einführung in die mathematische Behandlung der Physik, 2; Sondergebiet der theoretischen Physik, 2. — **Ewald**: Theoretische Physik I: Analytische Mechanik, 4 und 2; Thermodynamik der Oberflächen, 1. — **Glocker**: Röntgentechnik: Natur der Röntgenstrahlen, Erzeugung, Messung und technische Anwendungen, 2; Röntgenpraktikum für Anfänger, 3, für

Fortgeschrittene, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Röntgenlaboratorium, tägl.; Übungen zur Materialprüfung mittels Röntgenstrahlen, 3. —

Universität Tübingen. **Gerlach**: Experimentalphysik II: Wärme, Magnetismus, Elektrizität, 5; Die Gesetze der Strahlung und ihre Anwendungen, 1; Grundfragen der modernen Physik, 1; Physikalische Anfängerübungen, 4; Physikalische Übungen für Mediziner, 3; Wissenschaftliche Arbeiten (mit Back), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Landé und Back), 2. — **Landé**: Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4; Atomdynamik, 1. — **Back**: Der Zeemaneffekt, 1. —

Universität Wien. **N. N.**: Experimentalphysik I, 5, Demonstrationsergänzung, 1 g; Mittelschul-Experimentier-Praktikum, 3; Anleitung für wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Besprechung neuerer Arbeiten, 1 g. — **Jäger**: Aus der kinetischen Theorie der Materie, 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. g. — **Meyer**: Radioaktivität, 3; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener im Radiuminstitut, nach Vereinbarung. — **Ehrenhaft**: Experimentalphysik I, 5, Demonstrationsergänzungen, nach Vereinbarung; Mathematische Ergänzungen, 1; Seminar: Aus der Physik der mikroskopischen und submikroskopischen Materie, 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. g. — **Haschek**: Physikalisches Praktikum, 6, für Vorgeschrittene, 12. — **Thirring**: Theoretische Optik, 5; Seminar für theoretische Physik, 1 g; Proseminar für theoretische Physik, 1 g. — **Kottler**: Mechanik, 5. — **Lampa**: Didaktik des physikalischen Unterrichts, 2. — **Przibram**: Experimentelle Atomistik, 3. — **Haas**: Thermodynamik homogener Systeme, 1. — **Hauer**: Anleitung zu Arbeiten auf dem Gebiete der medizinischen Physik, 12. — **Sirk**: Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 2; Vektoranalysis, 1. — **Flamm**: Quantisierung als Eigenwertproblem, 1. — **Smekal**: Partielle Differentialgleichungen der Physik I, 3: Atom- und Kristallbau, 3; Physikalisches Praktikum, 6. — **Konstantinowsky**: Der elektrische Durchschlag fester Dielektrika, 1. — **Kirsch**: Einführung in wissenschaftliche Arbeiten, 4; Die Rolle der Radioaktivität des Erdkörpers, 2. — **Exner**: Ausgewählte Kapitel aus der theoretischen Meteorologie, 3; Besprechung neuerer Arbeiten aus Meteorologie und Geophysik, 2 g. — **Wagner**: Physik der Sonne mit besonderer Berücksichtigung der Strahlung, 1. — **Conrad**: Klimatypen in den Alpen, 2. —

Technische Hochschule Wien. **Mache**: Physik, 3; Ausgewählte Kapitel der Physik, 2; Physikalisches Praktikum II, 30, für Feuerungs- und Gastechniker, 4. — **Flamm**: Physik: Physikalische Optik, 2; Geometrische Optik, 2; Quantentheorie, 1. — **Aigner**: Spezialvorlesungen aus technischer Physik: Elektrische Meßinstrumente, 4. — **Smekal**: Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3; Atom- und Kristallbau, 3. — **v. Hofe**: Über Fernrohre, 2. — **Bauer**: Relativitätstheorie, 2. —

Universität Würzburg. **Harms**: Theoretische Physik: Kinetische Gastheorie, Hydrodynamik, 4, Übungen, 1 g; Vektoranalysis, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Wagner**: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 4; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler und Chemiker, 6, für Mediziner und Pharmazeuten, 3, für Fortgeschrittene, halbtägig; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Glaser**: Grundlagen der Atomphysik, 1 g; Technische Physik: Technische Wärmelehre, Kälte- und Wärmekraftmaschinen, Pumpen, Kompressoren und Gebläse, mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Technik, 4, Übungen, nach Vereinbarung g; Technik und Wirtschaft: Flugtechnik, mit Lichtbildern, 1 g; Anleitung zur Ausführung selbständiger Arbeiten, tägl.; Besprechung aus physikalischen Sondergebieten, sowie Exkursionen, nach Vereinbarung g. —

Universität Zürich. **E. Meyer**: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, Ergänzungen, 1; Seminar (mit Bär), 2 g; Physikalisches Praktikum, für Anfänger, $3^1/_2$, für Vorgerücktere, halbtägig; Ausführung selbständiger wissenschaftlicher Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Schrödinger), 2 g. — **Schrödinger**: Theorie des Lichtes, 5; Proseminar für theoretische Physik, 1; Seminar, 14tägig, 2; Materie und Strahlung, 2. — **Ratnowsky**: Molekulartheorie magnetischer und elektrischer Eigenschaften der Körper, 2. — **Bär**: Übungen im Demonstrieren von Schulexperimenten, 2; Die optischen Instrumente, 1. —

Technische Hochschule Zürich. **Debye**: Physik: Mechanik, Akustik, Elektrizität, 4, Repetitorium, 1; Mathematische Hilfsmittel der Physik, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12, 24; Physikalisches Praktikum, für Anfänger (mit Scherrer und Tank), 4 und 8; Physikalisches Kolloquium (mit Scherrer und Tank), 2. — **Scherrer**: Experimentalphysik, 4, Repetitorium, 1; Probleme der kosmischen Physik, 2; Vollpraktikum und Leitung wissenschaftlicher Arbeiten, 8, 12, 24. — **Tank**: Physik I, 3, Übungen, 1; Drahtlose Telegraphie, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12, 24. — **N. N.**: Photographie, I, 2; Photographisches Praktikum, 2. — **Dällenbach**: Elektrische Leitfähigkeit und Durchschlag fester und flüssiger Isolatoren, 1 g. — **Hückel**: Theorie des Fluges, 2. — **Kienast**: Besselsche und andere transzendente Funktionen der mathematischen Physik, 2. — **Schild**: Theoretische Telephonie, 1. —

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Die Privatdozenten an der Universität Göttingen Dr. Albert Betz (angewandte Mechanik) und Dr. Otto Oldenberg (Physik) zu a. o. Professoren, der Privatdozent an der Universität Jena Dr. Otto v. Gruber zum ord. Professor der Geodäsie an der Technischen Hochschule Stuttgart, der a. o. Professor an der Universität Rostock Dr. Walter Schottky zum ord. Professor der Physik ebenda, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Tübingen Dr. Ludwig Neder in gleicher Eigenschaft an der Universität Münster, der a. o. Professor für Theorie der unendlichen Reihen von der Universität Berlin Dr. Gabriel Szegö zum ord. Prof. der Mathematik an der Universität Königsberg, Dr. Max Vierheller aus Frankfurt a. M. zum a. o. Professor der Physik an der National-Universität in La Plata, Dr. Joseph H. Simons von der Universität von Portorico zum Professor der Chemie an der Northwestern University in Chicago.

Ehrung: Der Direktor der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft in Berlin Professor Dr. Ing. Petersen und der ord. Professor der Physik an der Universität Göttingen Dr. James Frank zu Mitgliedern des Kuratoriums der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, der ord. Professor der Physik an der Universität München Geheimrat Dr. Wilhelm Wien zum Dr. in Scientia h. c. von der British Association for the advancement of science.

Gestorben: Der ord. Professor für organische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Hannover Geh. Regierungsrat Dr. Robert Behrend, der Direktor an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin Geh. Regierungsrat Professor Dr. Ludwig Holborn, der ord. Professor der anorganischen Chemie an der Universität Jena Dr. Alexander Gutbier, der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Leipzig Geh. Hofrat Dr. Theodor Des Coudres, der Professor der Chemie am Gottesbury College (Pennsylvania) Dr. Edw. S. Breidenbaugh.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye,** Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 21. Ausgegeben am 1. November 1926. 27. Jahrgang.
No. 721. Printed in Germany.

INHALT:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 21. | 1. November 1926. | 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 23 am 10. November 1926

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Neue Kunstgriffe in der Vakuumtechnik.

Von Marie Anna Schirmann.

Je weitere Fortschritte in der Vakuumtechnik gemacht werden, sei es einerseits durch Erreichung, Erhaltung und Messung extrem niedriger Gasdrucke, andererseits durch Ausdehnung von Vakuumuntersuchungen auch auf ferner liegende Gebiete, z. B. Grenzgebiete der Physik und Chemie oder auf Gebiete der Chemie allein, um so unzureichender werden auch die bis nun in der Vakuumtechnik üblichen Verfahren und Spezialeinrichtungen.

Gewöhnlich hilft man sich dann derart, daß ein eben für diesen Sonderzweck konstruierter, meist bloß innerhalb der betreffenden Untersuchung anwendbarer Behelf herangezogen wird, um über die gerade auftauchende Schwierigkeit hinwegzukommen.

Im folgenden sollen zwei neue Kunstgriffe der Vakuumtechnik zur Erörterung gelangen, denen ihrem Wesen nach eine ganz allgemeine physikalisch-technische Bedeutung zukommt:

I. der Sicherung von hochevakuierten Rezipienten gegen das Eindringen von Gasresten beim „Abstechen" derselben und

II. der Konstruktion eines für Sonderzwecke erwünschten schmiermittelfreien und ohne Quecksilber und Öl gedichteten Vakuumhahnes, beides Anforderungen, die auch in den Anfängen an die Vakuumtechnik gestellt wurden, aber nunmehr in einem vorgeschritteneren Stadium derselben dringender einer allgemeinen technischen Lösung bedürfen. Diese wird im Falle I durch geeignete Anordnung der Strömungswiderstände im Sinne der Knudsenschen Theorie der Molekularströmung, im Falle II durch Anwendung der elektrischen Anziehungskräfte nach Johnsen-Rahbek erreicht.

I. Sicherung von hochevakuierten Rezipienten gegen das Eindringen von Gasresten beim „Abstechen" derselben durch geeignete Anordnung der Strömungswiderstände vor und während des Evakuations- bzw. Entgasungsvorganges[1]).

1. Einleitung.

Das Abschmelzen von hochevakuierten Rezipienten (z. B. Coolidge-Röhren, Sender- und Empfängerröhren, Gleichrichterröhren usw.) von der Hochvakuumpumpanlage ist nicht nur für technische Zwecke selbstverständlich notwendig, sondern gerade für exakte physikalische Hochvakuumuntersuchungen unbedingt erforderlich, da man nur bei abgeschmolzenem Rezipienten mit jederzeit definierten, konstanten physikalischen Verhältnissen rechnen kann, die bei Abschließung des Rezipienten durch einen Quecksilberbarometerverschluß samt dauernd zwischengeschaltetem flüssigen Luft-Kühler oder bei dauernder Verbindung desselben mit der Pumpanlage — selbst nach Erzielung eines durch Gleichwerden der vom Rezipienten und den Leitungen herrührenden abgegebenen Absorptionsgasmengen mit der Pumpleistung der Anlage vorübergehend erreichten Endvakuums — mit Sicherheit nicht erzielt werden können. Während

1) Auf Methode und Anordnung dieser Art Gasschutz-Sicherung sind In- und Auslandspatente angemeldet.



man technische Rezipienten, so gut es eben geht, abstechen muß. pflegt man gerade bei den exakten physikalischen Untersuchungen bis jetzt aus berechtigter Scheu vor dem durch den „Abstechvorgang“ im Rezipienten bedeutend verschlechterten Vakuum auf diese Operation überhaupt zu verzichten und läßt zur Vermeidung größerer Fehlerquellen den Rezipienten ständig mit dem Pumpensystem in Verbindung. Daß ein solches ständiges Verbundensein mit flüssigen Luftkühlern bzw. mit der Pumpanlage — abgesehen von der Inkonstanz der physikalischen Verhältnisse — nicht nur unbequem und kostspielig ist, sondern bei manchen langandauernden Versuchsreihen (z. B. Entgasungen) durch Betriebsgefahrmomente sogar die Kontinuität der Untersuchung stören kann, braucht nicht erst ausdrücklich betont zu werden, sondern ist jedem Hochvakuumphysiker und -techniker wohlbekannt.

Darum ist man größtenteils genötigt, das „Abstechen“ unter günstigen Versuchsumständen doch vorzunehmen. Der „Abstechvorgang“ besteht bis nun bekanntlich darin, daß man die bereits vor dem Evakuieren verengte „Abschmelzstelle“ zwecks Verschließung des Rezipienten höher (bis zum Schmelzpunkt) erhitzen muß, als man es beim Evakuierungs- bzw. Entgasungsprozeß wegen des Außenatmosphärenüberdruckes tun kann.

Beim Schmelzprozeß aber gelangt unerwünschterweise eine durch die fortschreitend erhöhte Erhitzung stetig wachsende Gasmenge aus dem Innern des Glases ins Vakuum, welche von den dort noch vom Schmelzprozeß der Glaserzeugung (mindestens unter Atmosphärendruck) gelösten Gase wie CO_2, H_2, O_2, N_2 oder nach Langmuir[1]) anscheinend von einer schon bei dieser Temperatur beginnenden merklichen Zersetzung des Glases herrührt. Wenn auch die sich später abkühlende Umgebung der Abschmelzstelle wieder etwas Gas absorbiert, wird dieser Bruchteil während der Erhitzung des Rezipienten im Betriebe doch wieder abgegeben.

An eine Abhilfe dieses Übelstandes durch höheres Erhitzen der Abstechstelle bereits beim Entgasen unter Vermeidung des Atmosphärenüberdruckes durch eine über den Rezipienten gestülpte Vakuumofenkonstruktion, wie sie etwa Langmuir[2]) bei seinen Versuchen zur verbesserten Entgasung von Glasrezipienten angegeben hatte, ist sowohl wegen der komplizierten Anordnung eines zum Teil durchsichtigen Vakuumofens als auch wegen der innerhalb dieses Ofens nur maschinell vorzunehmenden Abschmelzoperation kaum zu denken. Viel eher würde man durch Verwendung vakuumgeschmolzenen Glases für den Rezipienten und das die Abschmelzstelle enthaltende Ansatzrohr zum Ziele kommen[1]). Ebenso, nur viel einfacher und zuverlässiger bzw. die letzterwähnte Methode der Verwendung vakuumgeschmolzenen Glases noch zweckmäßig ergänzend, kann eine Gasabgabe während des Abschmelzens des Rezipienten durch die Vorentgasung der betreffenden Stelle mit Hilfe der Methode des Ionen- bzw. Elektronenbombardements verhindert werden. Diese[2]) besteht in Erregung einer Entladung im Quecksilberdampf[3]) (der bei Gebrauch von Quecksilberdampfhochvakuumpumpen ohnedies stets in den Rezipienten diffundiert) bei niedrigen Gasdrucken im Innern der zu entgasenden Apparatur vermittels hochgespannter Wechselspannungen, angelegt an bequeme Außenelektroden, die man an beliebigen Apparaturstellen entweder durch Bekleben derselben mit Aluminiumfolie oder durch Anlegen von graphitierten Messingfedern leicht anbringen kann. Bei dieser gegenwärtig wirksamsten Entgasungsmethode werden durch den Ionen- bzw. Elektronenaufprall innerhalb einiger Minuten auch jene im Glase bzw. in der Wasserhaut des Glases gelösten Gase freigemacht und ausgetrieben, welche durch bloßes Erhitzen des Glases bis zu seinem Schmelzpunkt nicht losgelöst werden können. Dies sind wahrscheinlich solche im Glase gelöste oder in chemischer Verbindung vorhandene Restgase, welche darin derart gebunden sind, daß sie durch Erhitzen bis zur Schmelztemperatur des Glases noch nicht freigemacht werden, durch das Bombardement der Ionen bzw. Elektronen (natürlich nicht durch die damit verbundene lokale Erhitzung) aber aus ihrer Bindung befreit werden. Solche in bezug auf Entgasung derart vorbehandelte Glasrezipienten, die somit für den Schmelzvorgang „überentgast“ sind, lassen sich selbstverständlich, ohne eine Erhöhung des Gasdruckes im abgeschmolzenen Rezipienten erwarten zu müssen, unter Außerachtlassung aller physikalischen und glastechnischen Kunstgriffe beim „Abstechvorgang“ abschmelzen.

Die folgenden Überlegungen beziehen sich aber ganz allgemein für jenen Fall, bei welchem

1) I. Langmuir, Tungsten lamps of high efficiency. Trans. Amer. Inst. El. Eng. **32**. 1921, 1913; Adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. Journ. Chem. Soc. **38**, 2283, 1916 and **40**, 1387, 1918.

2) I. Langmuir, Vacuum furnace for high temperature exhaust; U. S. P. 994,010. Ma. 30, 1911.

1) L. S. Vello (Frankr.), Entgasen von Glas. Chem. Zentralbl. **2**, 302, 1924. (Engl. Pat. 11. V. 23.)

2) M. A. Schirmann, Über die Erzeugung, Erhaltung und Messung höchster Vakua (die Extremvakuumpumpe, das Adsorptionsmanometer). Physik. Zeitschr. **25**. 633. 1924.

3) Bzw. auch in Argon, Stickstoff, Wasserstoff und eventuell in anderen Edelgasen oder elektropositiven Gasen bei Drucken von 10^{-3} mm Hg und darunter.

Hochvakuumapparatur und Rezipient aus irgend einem Grunde nicht durch Ionen- bzw. Elektronenbombardement vermittels Entladungen durch Außenelektroden für den Schmelzprozeß „überentgast" sind, sondern für solche Fälle, wo Apparatur und Rezipient entweder überhaupt nur den Evakuationsvorgang bloß von der temporären Wasserhaut und den darin gelösten Gasen befreit sind oder durch Erhitzung mit der Flamme bzw. im elektrischen Ofen bis auf zulässige Temperaturen meist nur ganz unvollkommen entgast sind. Diese Fälle sind hauptsächlich die in der technischen Industrie vorkommenden, in welcher die abgeschmolzenen Hochvakuumröhren im kalten Zustande einen großen Teil der beim Abstechvorgang in den Rezipienten eingedrungenen Gasreste wieder absorbieren, um dann von dieser absorbierten Menge beim Warmwerden im Betriebe wieder einen Teil abzugeben. Diese Restgase, die bei Röhren mit sehr großen Volumina praktisch kaum eine Rolle spielen, können bei kleineren Röhren (z. B. Liliputverstärkerröhren) ein auch im stark belasteten Zustand erwünschtes extremes Vakuum direkt unmöglich machen.

2. Theoretisches und Experimentelles zur neuen Abschmelzstellenanordnung.

a) Theoretisches. Dem neuen Abstechvorgange im Hochvakuum liegt der Gedanke zugrunde, durch geeignete Anordnung der Strömungswiderstände vor und hinter der abzustechenden Stelle vor und während des Evakuierens bzw. Abschmelzens die nach Erreichung eines stationären Gleichgewichtzustandes im Rezipienten und in den Pumpleitungen (Endvakuum bei dauernd arbeitenden Pumpen) beim Abschmelzvorgang in Mengen befreiten Gase am Eintritt in den Rezipienten größtenteils zu verhindern, sondern sie vielmehr in die Richtung nach der Pumpanlage zu lenken. Dabei seien die Strömungswiderstände im Sinne der Knudsenschen Theorie der Molekularströmung[1]) definiert, deren Gültigkeit für Drucke, bei denen die mittlere freie Weglänge der Gasmolekeln groß ist im Vergleich zur Größenordnung der Gefäßdimensionen, Gaede[2]) experimentell nachgewiesen hat. Da es sich bei den Abstechvorgängen im Hochvakuum stets um Drucke unterhalb 0,001 mm *Hg* handelt, so haben hierfür die Knudsenschen Gesetze der Molekularströmung strenge Gültigkeit.

1) M. Knudsen, Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren. Ann. d. Phys. **28**, 75, 1909.

2) W. Gaede, Die äußere Reibung der Gase. Ann. d. Phys. **41**, 289, 1913.

Die durch eine Röhre, deren Weite im Vergleich mit der Länge derselben und der mittleren freien Weglänge der Gasmolekeln verschwindend klein ist, infolge molekularer Strömung in der Zeiteinheit durchströmende Gasmenge (Volumen $\times$ Druck bei der Röhrentemperatur) ist:

$$Q_T = \frac{1}{\varrho_1} \frac{p_2 - p_1}{W}; \qquad (1)$$

dabei ist ϱ_1 das spezifische Gewicht des Gases bei 0^0 und beim Druck 1 Dyn/cm² und der Röhrentemperatur T, $p_2 - p_1$ die die Strömung verursachende Druckdifferenz an den Enden der Röhre und W der Strömungswiderstand des Rohres. Für diesen ergibt sich für zylindrische Röhren beliebiger Querschnittsform ganz allgemein der Ausdruck:

$$W = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \int_0^L \frac{O}{A^2} \, dl, \qquad (2)$$

also eine nur von den Dimensionen der Röhre abhängige Größe. L ist die Länge der Röhre, O ihr Umfang und A die Fläche eines Röhrennormalschnittes in der Entfernung l von einem Röhrenende. Auf ein zylindrisches Rohr mit dem Querschnitt R angewendet, verwandelt sich Formel (2) in

$$W = \frac{3}{4\sqrt{2\pi}} \frac{L}{R^3} \qquad (3)$$

und Formel (1) in

$$Q_T = \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} \frac{1}{\varrho_1} \frac{R^3}{L} (p_2 - p_1). \qquad (4)$$

Einseitige Strömungen verursachende Druckunterschiede in einer Röhre, in der ein Temperaturfall stattfindet, — ein solcher ist auch beim Abstechvorgang vorhanden — sind durch die Gleichung für den thermischen Molekulardruck[1]) definiert:

$$\frac{p}{\sqrt{T}} = \text{const.}, \qquad (5)$$

in welcher p der Druck und T die absolute Temperatur bedeuten, wenn der Röhrendurchmesser im Vergleich mit der mittleren freien Weglänge der Gasmolekeln verschwindend klein ist. Die Größe des Druckunterschiedes im Gleichgewichtszustande, die mit der Temperaturdifferenz wächst, ist abhängig vom Druck, Molekulargewicht und Reibungskoeffizienten des Gases sowie von der Weite der Verbindungsröhre und wird bei sehr kleinen Drucken selbstverständlich sehr klein. Und zwar unterhält der thermische Molekulardruck eine Strömung

1) M. Knudsen, Eine Revision der Gleichgewichtsbedingung der Gase; thermische Molekularströmung. Ann. d. Phys. **31**, 205, 1910.

in der Richtung von der kälteren zur wärmeren Stelle der Röhre, solange als ein Temperaturunterschied besteht.

Mit dem Abstechvorgang bei Hochvakuumröhren wird gewöhnlich erst dann begonnen, wenn sich schließlich bei dauernd arbeitendem Pumpensystem infolge ständiger Gasabgabe von den Glaswänden der Apparatur und des Rezipienten sowie von den Metallteilen im Rezipienten ein stationärer Gleichgewichtszustand (Endvakuum) eingestellt hat; es wird dann von der Apparatur und dem Rezipienten ebensoviel Gas abgegeben als das Pumpensystem in der Zeiteinheit entfernen kann. Für das praktisch zu erreichende höchste Endvakuum bei Hochvakuumpumpen mit einem theoretisch unbegrenzten Hochvakuum ist außer dem von der Gasreibung in der Pumpleitung abhängigen Widerstand W, der die Sauggeschwindigkeit am Rezipienten S_R in einer durch die Formel

$$\frac{1}{S_R} = \frac{1}{S_P} + W\sqrt{\varrho_1} \tag{6}$$

gegebenen Beziehung gegenüber der Sauggeschwindigkeit an der Pumpe S_P herabsetzt, letzten Endes ein hoher Wert für die Sauggeschwindigkeit der Pumpen[1]) maßgebend.

Entsteht bei dem infolge Gasabgabe erreichten innerhalb eines längeren Zeitintervalls konstant bleibenden Eindruck p_0 an irgendeiner Stelle der geschlossenen Apparatur eine Gasquelle, z. B. durch die Erhitzung einer Abschmelzstelle, so werden, da die Evakuierungsgeschwindigkeit[2]) Null geworden ist, durch die neu entstehenden Druckdifferenzen Molekularströmungen entstehen, deren absolute Beträge nicht nur durch die Druckdifferenzen, sondern auch durch die Strömungswiderstände, und deren Richtung durch die Richtung des Druckgefälles bestimmt ist. Die durch den Abstechvorgang an der Abschmelzstelle erzeugte beträchtliche lokale Druckerhöhung verursacht nun Strömungen nach zwei entgegengesetzten Seiten, nach der Pumpanlage und nach dem Rezipienten. Da die Druckunterschiede $P - p_2$ und $P - p_1$, wo P den Druck an der Abschmelzstelle, und p_1 und p_2 die Drucke am Pumpensystem und am Rezipienten bedeuten, weil P gegen p_1 und p_2 sehr groß ist, nicht viel voneinander verschieden sind, so sind für die Größe der durchströmenden Gasmengen bloß die Strömungswiderstände maßgebend. Wären die Widerstände nach der Pumpanlage und dem Rezipienten gleich groß, so wären es auch die durchströmenden Gasmengen. Ist der Widerstand gegen die Pumpanlage im Vergleich zum Widerstand gegen den Rezipienten groß, so dringt der größte Teil der freigemachten Gasmenge nach der Rezipientenseite, anstatt — wie es zu wünschen wäre — nach der Seite der Pumpanlage. Und dieser Fall ist, wie in folgender Fig. 1 gezeigt werden soll, der bis nun vorliegende. R ist der Rezipient mit dem Druck p_2, x die Abstechstelle hart hinter dem Rezipienten, V das Verbindungsrohr vom Rezipienten zum Pumpensystem mit den von x aus gerechneten Widerständen ω gegen den Rezipienten und W gegen das Pumpensystem und p_1 der Druck am Ende der Verbindungsröhre gegen das Pumpensystem

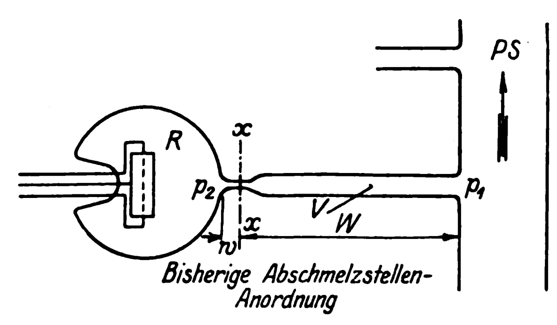


Fig. 1.

PS. So sind bis nun alle Abstechstellen an Hochvakuumröhren angeordnet, gleichgültig wo die Abstechstelle am Rezipienten gelegen ist. Von der aus der Gasquelle x beim Abstechen des Rezipienten R stammenden Gasmenge Q vom Druck P strömt die Gasmenge

$$Q_R = \frac{P - p_2}{\omega\sqrt{\varrho_1}}$$

links von x nach der Rezipientenseite und

$$Q_P = \frac{P - p_1}{W\sqrt{\varrho_1}}$$

rechts von x nach dem Pumpensystem, von welchem sie abgesaugt wird. Da nun $P - p_2$ und $P - p_1$ nur wenig voneinander verschieden sind, so geben bloß die Nenner den Ausschlag für die Größe von Q_R und Q_P. Da nun ω sehr klein gegen W ist ($\omega \ll W$), so ist

$$Q_R \gg Q_P,$$

d. h. von der beim Abschmelzvorgang befreiten Gasmenge wandert der größte Teil gegen den Rezipienten und nur ein sehr kleiner Bruchteil gegen das Pumpensystem. In dem praktisch vorkommenden Fall — gleich weite Verbin-

1) Auf diesem Prinzip extremste Vakua durch Vervielfältigung der Saugleistung zu erreichen, beruht die zur Erzeugung extremer Vakua konstruierte „Extremvakuumpumpe". M. A. Schirmann, Physik. Zeitschr. **25**, 632, 1924.

2) Für $p = p_0$ wird die Evakuierungsgeschwindigkeit $E = S\left(1 - \frac{p_0}{p}\right)$, wo S die Sauggeschwindigkeit bedeutet.

dungsröhre vorausgesetzt — wo für das Verhältnis von ω/W bloß die Länge von ω, d. i. $l = 2$ mm und von W, d. i. $L = 100$ mm maßgebend ist, verhalten sich also Q_R/Q_P wie 50 : 1.

Die bisherige Abschmelzstellenanordnung (Fig. 1) ist also denkbar ungünstig. Einen Versuch, die in den Rezipienten eindringende Gasmenge beim Abschmelzen desselben möglichst herabzusetzen, wurde von andern Gesichtspunkten aus, nämlich den starker Entgasung und Gasabsorption durch Hintereinanderschalten zweier Abschmelzstellen[1]) mit dazwischen im Nebenschluß liegendem, durch flüssige Luft gekühltem Adsorptionsrohr während starker Entgasung des Rezipienten (Glühofen, Elektronenbombardement) unternommen. Vorausgesetzt wird, daß das Adsorptionsmittel während des ganzen Entgasungs- und Abschmelzvorganges

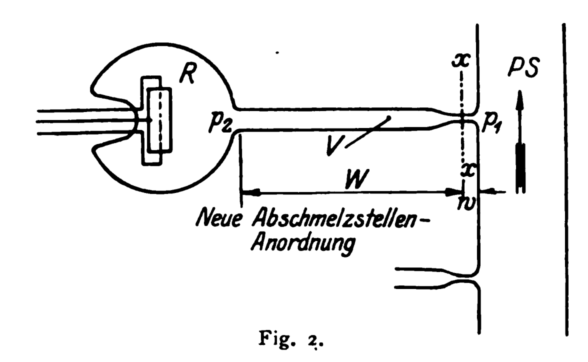


Fig. 2.

seine Aktivität voll beibehält. Zuerst wird die erste der Pumpe nähergelegene Einschnürungsstelle unter starkem Erhitzen von Adsorptionsrohr und Rezipienten von der Pumpe abgeschmolzen, sodann wird unter weiterem Entgasen des Rezipienten das Adsorptionsrohr einige Stunden durch flüssige Luft gekühlt. Vor dem Abstechen wird die hart hinter dem Rezipienten befindliche zweite Abschmelzstelle für kurze Zeit besonders stark erhitzt, wobei aber — da es sich auch hier um eine Abschmelzstellenanordnung ähnlich Fig. 1 handelt — der größte Teil der in der betreffenden Stelle absorbierten Gase nach der Rezipientenseite und nicht nach dem saugenden Adsorptionsrohr abgegeben wird. In Erkennung dieses Umstandes wird auch beim Zusammenfallenlassen des erweichten Glasrohres an der Abstechstelle zuerst der Rezipient rasch vom Adsorptionsrohr abgezogen, damit nicht allzuviel Gas in den Rezipienten eindringt. Abgesehen von der großen Umständlichkeit dieses Verfahrens und den dazu nötigen Mitteln, wird die Druckerhöhung im Rezipienten nur durch einen stundenlangen Abschnürungsprozeß aufs Minimalste herabgesetzt.

Bei der neu vorgeschlagenen Abschmelzstellenanordnung (Fig. 2) wird nun bei gleichem Gesamtströmungswiderstand wie in Fig. 1 der Strömungswiderstand nach der Pumpanlage im Vergleich zum Strömungswiderstand gegen den Rezipienten sehr klein gewählt, so daß der größte Teil der beim Abschmelzen aus dem Glase freigemachten Gasmenge — wie wünschenswert — nach dem Pumpensystem abströmt und dort abgesaugt wird, während die nach dem Rezipienten strömende Gasmenge selbst bei ganz kurz andauerndem Abschnürungsprozeß äußerst gering ist. Hier ist R wieder der Rezipient mit dem Druck p_2, gleich dahinter V das Verbindungsrohr vom Rezipienten zum Pumpensystem mit dem von der Abstechstelle x aus gerechnetem Widerstand W gegen den Rezipienten und ω gegen das Pumpensystem, x wieder die Abstechstelle am Ende der Verbindungsröhre hart vor dem Pumpensystem und p_1 der Druck am Ende der Verbindungsröhre gegen das Pumpensystem PS (beinahe gleich dem Druck im Pumpensystem). Von der aus der Gasquelle x beim Abschmelzen des Rezipienten R stammenden Gasmenge Q vom Druck P strömt die Gasmenge

$$Q_R = \frac{P - p_2}{W\sqrt{\varrho_1}}$$

links von x nach der Rezipientenseite, wogegen

$$Q_P = \frac{P - p_1}{\omega\sqrt{\varrho_1}}$$

rechts von x nach dem Pumpensystem strömt, von welchem sie abgesaugt wird. Da nun $P - p_2$ und $P - p_1$ nur wenig voneinander verschieden sind, und $\omega \ll W$ ist, so ist

$$Q_R \ll Q_P,$$

d. h. von der beim Abschmelzvorgang befreiten Gasmenge strömt der größte Teil gegen das Pumpensystem und nur ein ganz geringer Bruchteil gegen den Rezipienten; in dem Beispiel für $W/\omega = 50$ nur ein 1/50.

Die neue Abschmelzstellenanordnung (Fig. 2) ist also denkbar günstig.

b) Experimentelles. Der neue Abstechvorgang zerfällt im allgemeinen in zwei bzw. drei Vorgänge, nämlich 1. in die Vorrichtung der Abschmelzstellenanordnung vor dem Evakuieren bzw. Anschmelzen des Rezipienten an das Pumpensystem, 2. in die Änderung und Verbesserung

1) A. Goetz, Dissertation Göttingen 1921; Physik u. Technik des Hochvakuums. Vieweg. 1921. — Diese Abschmelzart hat natürlich nichts mit dem von manchen Glasbläsern geübten Brauch gemein, zwei Abschmelzstellen hintereinander anzubringen, um nach provisorischem Abschmelzen vom Pumpensystem an der einen Einschnürung dann an der zweiten, nunmehr beweglich gewordenen, sauberer abstechen zu können.

der Abschmelzstellenanordnung während des Evakuierens bzw. Entgasens und 3. in den eigentlichen Abstechvorgang. Die Stufe 2 des neuen Abschmelzverfahrens kann auch übergangen werden, wenn man bei großer Saugleistung des Pumpensystems auf die Verringerung des Strömungswiderstandes der Verbindungsröhre nach dem Pumpensystem während des Evakuierens verzichten kann. In diesem Fall wird in Fig. 2 — bei gleichem Strömungswiderstand gegen das Pumpensystem PS wie in Fig. 1 — nach äußerster Evakuation, sowie gehöriger Entgasung des Rezipienten und der nunmehr eigentlich zu demselben gehörigen Verbindungsröhre samt der an dem dem Rezipienten abgewandten Ende gelegenen Abschmelzstelle sofort an der Abschmelzstelle rasch abgestochen (Stufe 3).

Die Vorrichtung der Abschmelzstellenanordnung (Stufe 1) wird vor dem Evakuieren entweder derart vorgenommen, daß ein engeres gewöhnliches Verbindungsrohr (Biegerohr) zwischen Rezipienten und Pumpensystem mit vorgerichteter verjüngter Abschmelzstelle am Ende desselben gegen das Pumpensystem eingeschmolzen wird oder daß zum Zwecke besonderer Ausnützung der Saugleistung des Pumpensystems ein weites Hochvakuumrohr (Blaserohr) samt vorgerichteter eingeschnürter Abschmelzstelle an dessen Ende gegen das Pumpensystem die Verbindung zwischen Rezipienten und Pumpensystem herstellt. Im letzteren Fall wird dann Stufe 2 des Abschmelzvorganges notwendig. Nach erfolgter Vorstufe 1 wird evakuiert und der Rezipient samt der dazugehörigen Verbindungsröhre einschließlich Abschmelzstelle kräftig entgast (Erhitzen, Elektronen- oder Ionenbombardement). Ist die Verbindungsröhre V eng, so kann gleich mit Stufe 3 begonnen werden. Ist aber das Verbindungsrohr weit — wie man es für die Herstellung und Abschließung extremster Vakua benötigt —, dann muß Zwischenstufe 2 vorgenommen werden. In dieser wird eine fortlaufende Verengung der weiten Verbindungsröhre zwischen Pumpensystem und Rezipienten vorgenommen, so zwar, daß damit unter ständigem Evakuieren und Entgasen des Rezipienten allein an der Ansatzstelle der Verbindungsröhre an den Rezipienten begonnen wird und sodann hinter dieser Stelle langsam in der Richtung bis zur Ansatzstelle an das Pumpensystem fortgeschritten wird. Die Entgasung des Rezipienten, die zugleich Selbstzweck und Mittel zum Nebenzweck ist, soll nur noch solange andauern, bis die Verjüngung des Verbindungsrohres V so weit nach rückwärts vorgeschritten ist, daß der Widerstand gegen den Rezipienten im Vergleich zum Widerstand gegen das Pumpensystem groß geworden ist; dann strömt infolge des großen Widerstandes nur ein ganz geringer Bruchteil nach dem Rezipienten, während vordem durch den zu dieser Zeit noch mehr oder weniger großen Überdruck im Rezipienten bei der Entgasung das vom Erhitzen beim Einschnüren des Verbindungsrohres freiwerdende Gas am Einströmen in den Rezipienten verhindert wurde. Sodann wird ohne weitere Entgasung des Rezipienten das Verbindungsrohr fortlaufend bis zum Ansatz desselben an das Pumpensystem eingeschnürt. Die folgende Fig. 3 soll den Vorgang erläutern. Fig. $3a_0$ stellt den Ausgangszustand zu Beginn von Stufe 2 dar. Die folgenden Figuren $3a''$, $3b''$, $3c'$, $3d$ und $3e$ stellen die Zustände in den fortlaufenden Stadien der Verengung des Verbindungsrohres dar. Dabei sind jene von den beispielsweise 5 gewählten Stadien, die noch unter mehr oder weniger starker Entgasung des Rezipienten vorgenommen werden, durch ein $''$ oder $'$ gekennzeichnet. Die entsprechenden Endeinschnürungen sind mit x_a'', x_b'', x_c', x_d, x_e und die Abstechstelle mit x bezeichnet. Beim Übergang von Fig. $3a_0$ zu Fig. $3a''$ kann der aus der Einschnürungsstelle x_a'' freiwerdende Gasrest nicht in den Rezipienten eintreten, weil derselbe gleichzeitig noch kräftig entgast wird, und so dort ein größerer Druck herrscht als bei x_a'', sondern muß gegen das Pumpensystem abströmen. Auch die Einschnürung bei x_b'' hinter x_a'' nach Fig. $3b''$ wird noch unter kräftiger Entgasung des Rezipienten vorgenommen, um das Gas vom Rezipienten fernzuhalten. Bereits bei Vornahme der Einschnürung x_c' hinter x_b'' nach Fig. 3c kann mit der Entgasung des Rezipienten nachgelassen werden, da die Beträge für die Strömungswiderstände gegen R und PS von x_c' ausgerechnet bereits miteinander vergleichbar geworden sind und unter diesen Bedingungen bereits der größte Teil der befreiten Gasmenge dem Pumpensystem zuströmt. Die Einengungsstellen x_d und x_e in Fig. 3d und 3e werden dann bereits ohne gleichzeitige Entgasung des Rezipienten vorgenommen, da die aus den Einengungsstellen befreiten Gase infolge des nunmehr viel größer gewordenen Strömungswiderstandes nach dem Rezipienten als nach dem Pumpensystem zum allergrößten Teil nach dem Pumpensystem abströmen. Zuletzt wird noch die eigentliche Abstechstelle x knapp an dem weiten Ansatz an das Pumpensystem vorgerichtet. Soviel allgemein zur Veränderung der Abschmelzstellenanordnung während der Entgasung bzw. Evakuation des Rezipienten.

Nun zum technischen Detail des Verengungsvorganges. Das weite Verbindungsrohr, das eine lichte Weite von etwa 12 bis 15 mm und eine Glasstärke von nicht viel mehr und nicht viel weniger als 1 mm haben soll, wird fort-



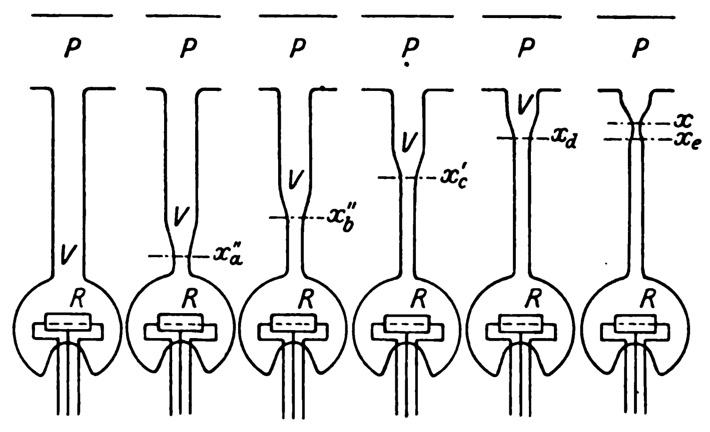


Fig. 3 a_0. Fig. 3 a''. Fig. 3 b''. Fig. 3 c'. Fig. 3 d. Fig. 3 e.

laufend dadurch verengt, daß man mit kalter (rußender) Bunsenflamme oder entsprechender kleiner Flamme (aus verengtem Glasrohr) das Glas des Verbindungsrohres ringsum gleichmäßig bis zur Gelbfärbung erhitzt, in den zähflüssigen Zustand bringt und je nach der Verdickung des zusammengefallenen Glases zur Wiederherstellung der entsprechenden Glasstärke mehr oder weniger auseinander zieht (bzw. bei vertikaler Röhrenachse dieses Ausziehen der Schwere überläßt). Die Glaswand muß beim Erhitzen entsprechend stark sein und das Erhitzen nur bis zur Zähflüssigkeit des Glases getrieben werden, damit der Überdruck der Atmosphäre das Glas nicht eindrückt. Im übrigen ist die Stufe 2 bei einiger Vorübung im Vakuum unschwer auszuführen. Die Angaben bezüglich Bearbeitung mit der Flamme beziehen sich im vorliegenden Fall auf gewöhnliches Thüringer Apparateglas, lassen sich aber für andere Glashärten entsprechend modifizieren.

Der eigentliche Abstechvorgang, der in den meisten praktisch vorkommenden Fällen der engeren Verbindungsröhre auch gleich ohne Stufe 2 vorgenommen werden kann, besteht — im Gegensatz zum üblichen, zwecks Entgasung anfangs langsamen Erhitzen und Einfallenlassen des Glases, später aber nach langsamer Absaugung der Gase sehr raschem Zusammenfallenlassen des Glases unter hastigem Abziehen des Rezipienten — in einem gewöhnlichen raschen Zusammenfallenlassen des Glases unter normalem Abziehen des Rezipienten. Gerade auf den eigentlichen Abstechvorgang ist gar keine besondere Sorgfalt aufzuwenden. Die Abstechstelle x wird zuerst mit leuchtender (rußender) kleiner Flamme oder Gebläseflamme gleichmäßig langsam angewärmt und dann mit entleuchteter kleiner Flamme oder scharfer spitzer Gebläseflamme (Stichflamme) erweicht und unter Abziehen vom Pumpensystem PS abgetrennt und dann in der leuchtenden Flamme langsam abgekühlt. Ob dieser eigentliche Abstechvorgang rasch oder langsam vor sich geht, spielt nach den vorangegangenen theoretisch-praktischen Erörterungen gar keine Rolle und bleibt der individuellen Angewohnheit des Experimentators bzw. Glasbläsers frei überlassen.

Die folgenden Fig. 4. a, b, c zeigen drei verschiedene praktisch gut brauchbare Abschmelzstellenanordnungen, jede für andere Röhrengattungen besonders geeignet. Die in Fig. 4a abgebildete Anordnung hat die zur Abschmelzstellenanordnung gehörige Ansatzröhre außerhalb des Röhrenballons, ausgehend von jener Stelle am Ballon, wo sonst gewöhnlich die Abschmelzstelle zu sein pflegt. Diese Ansatzröhre kann je nach dem Verwendungszweck der Röhre entweder von vornherein eng und entsprechend der Abbildung um den Ballon bis zur Abwärtsrichtung herumgebogen sein oder aber anfangs weit und noch gerade angesetzt und erst bei Vornahme des Verengungsvorganges in Stufe 2 um den Ballon nach abwärts gebogen werden. Diese Abwärtsbewegung erfolgt durch entsprechendes Wenden beim Ausziehen noch während des Verjüngungsvorganges. Das eigentliche Abstechen erfolgt bei x ganz umständelos in bereits endgültig vorgerichtetem Zustand. Die Lage der Abschmelzstellenanordnung in Fig. 4a eignet sich ganz besonders für große Röhren (wie Röntgenröhren, Sender- und Gleichrichterröhren), bei welchen aus irgendeinem Grunde die Abschmelzstellenanordnung nicht in der Nähe der Elektrodeneinschmelzungen angelegt werden kann, sondern abseits von diesen. Die Außenlage der Abschmelzstellenanordnung ermöglicht nämlich eine Vornahme der Zwischenstufe 2, somit die Erreichung und Abschließung eines extremsten Hochvakuums, was bei großen, viele Metallteile enthaltenden, stark Gas abgebenden Röhren ein ganz besonderer Vorteil ist. Die Abschmelzstellenanordnung kann dann bei abgeschmolzener

Röhre zum Schutze eingekapselt werden. Die praktische Ausführungsform (Fig. 4b) hingegen hat ein von innen heraus gerichtetes Verbindungsrohr zur Abstechstelle, welche an derselben Stelle zu liegen kommt, wie bei Lampen mit gewöhnlicher Abstechstelle. In dieser Ausführungsform liegt die Abstechstelle besonders geschützt, muß aber bereits vor dem Evakuations- bzw. Entgasungsprozeß fertig vorgerichtet sein. Das engere eigentliche Verbindungsrohr mit vorgerichteter Verjüngung in der richtigen Lage ist bereits vor dem Evakuationsprozeß an der Stelle *n* mit dem Ballon verschmolzen. Diese Anordnung mit Innenlage der Verbindungsröhre, bei welcher der Abstechvorgang gleich ohne Zwischenstufe vorgenommen werden muß, eignet sich gut für verschiedene gewöhnliche kürzere Röhren mittlerer Größe, bei welchen durch einen raschen,

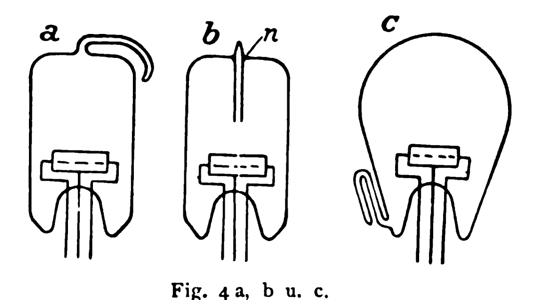


Fig. 4a, b u. c.

ohne besondere Sorgfalt auszuführenden Abstechvorgang die evakuierte und entgaste Röhre vor dem Einströmen der aus der zum Schmelzen gebrachten Abstechstelle befreiten Gase gesichert werden soll und die eine kleine Verlängerung durch die Innenlage des Verbindungsrohres vertragen. Die Ausführungsform (Fig. 4c) ist die universellste. Das Verbindungsrohr hat hier Außenlage, kann daher auch nach Wunsch die Zwischenstufe 2 (Einschnürungsvorgang während der Evakuation bzw. Entgasung) durchmachen und so ermöglichen, extremste Hochvakua einschließen zu können. Zum Unterschied von Fig. 4a ist hier die Abschmelzstellenanordnung in Nähe der Elektrodeneinschmelzungen (Sockelnähe) angebracht, so daß sie mit in den Sockel eingebaut werden kann, somit ganz geschützt und unsichtbar bleibt. Der technische Abschmelzvorgang ist wie in Fig. 4a, nur daß hier das ursprünglich in der Richtung *r* an den Ballon angeschmolzene Verbindungsrohr entweder bereits oben an der Stelle x_o abgestochen werden kann oder nach Umbiegen bei x_o unten bei x_u. Diese Ausführungsform mit der Abschmelzstellenanordnung im Sockel ist ganz besonders für kleinere Röhren geeignet (z. B. Liliputverstärkerröhren), wo überhaupt nur durch einen Abstechvorgang mit Stufe 2 bei dem kleinen Ballonvolumen der Abschluß eines extremen Hochvakuums ermöglicht wird. Außerdem kann diese Abschmelzstellenanordnung in dieser Lage bei den verschiedensten Röhren Anwendung finden. (Senderröhren, Dewargefäße usw.)

3. Schluß.

Die neue Anordnung der Abschmelzstelle für Hochvakuumröhren ist derart, daß die beim eigentlichen Abstechvorgang noch restlich abgegebenen Gase durch geeignete Anordnung der Strömungswiderstände vor und hinter der Abschmelzstelle im Sinne der Knudsenschen Theorie der Molekularströmung am Einströmen in den Rezipienten gehindert werden. Durch diese Art der Sicherung gegen das Eindringen der beim Abstechvorgang befreiten Gase, wird ein zuverlässigeres Abstechen der Hochvakuumröhren als bisher gewährleistet, da die zur Entgasung der Abschmelzstellenanordnung im Hochvakuum aufzuwendende Sorgfalt noch in einem physikalisch übersehbaren Stadium (am Pumpensystem, eventuell Vakuummeter), daher stets mit Erfolg aufzuwenden ist, wohingegen der eigentliche Abstechvorgang im Gegensatz zum bisherigen, in bezug auf Vakuumverschlechterung nicht regulierbaren, rasch und ohne besondere Vorsicht auszuführen ist, da durch die geeignete Anlage der Strömungswiderstände vor und hinter der Abstechstelle die Konstanthaltung des Hochvakuums zum größten Teil gesichert ist. Ferner ist der neue Abstechvorgang im Vergleich zu dem sehr umständlichen mit zwei Abschmelzstellen und dazwischen geschaltetem Absorptionsmittel ganz einfach und rasch auszuführen und zugleich diesem hinsichtlich Sicherung vor dem Eindringen der Gase aus dem Abstechprozeß bedeutend überlegen.

Außerdem ermöglicht das Zwischenstadium des Einschnürungsvorganges im Hochvakuum vor dem eigentlichen Abstechprozeß eine bisher unerreichbare dauernde Absperrung eines extremsten Hochvakuums.

4. Zusammenfassung.

Beim Abstechen von Hochvakuumrezipienten von der Pumpanlage gelangt gewöhnlich beim Abschmelzvorgang die restliche im Glase noch vorhandene, erst beim Schmelzprozeß losgelöste Gasmenge ins Hochvakuum, und zwar wegen des bedeutend geringeren Strömungswiderstandes gegen den Rezipienten als gegen das Pumpensystem zum größten Teil in den Rezipienten selbst. Eine gänzliche Fernhaltung der beim Abschmelzprozeß aus dem Glase losgelösten Gase vom Rezipienten ist ohne irgendwelche Kunstgriffe nur durch „Überentgasung" der

Abstechstelle gegenüber dem Schmelzprozeß vermöge Entgasung derselben durch Ionen bzw. Elektronenbombardement zu erreichen, da in diesem Fall beim Abstechen überhaupt kein Gasrest mehr ausgetrieben wird. Sonst aber kann nur durch besondere Kunstgriffe, z. B. durch eine hohe Evakuations- bzw. Entgasungsstufe oder durch rasches Abziehen des hochevakuierten Rezipienten von der Pumpanlage, die durch den Abstechvorgang hervorgerufene Vakuumverschlechterung vermindert werden.

In vorliegender Untersuchung wird unter Anwendung der Knudsenschen Gesetze der Molekularströmung eine neue Abschmelzstellenanordnung derart angegeben, daß die eigentliche Abschmelzstelle am engeren Verbindungsrohr zwischen Rezipienten und dem Pumpensystem im Gegensatz zur bisherigen Lage hart am Rezipienten — an dem der Pumpanlage näher gelegenen Ende — angelegt ist. Dadurch strömt nur ein ganz geringer Bruchteil des befreiten Gasrestes, nämlich im Verhältnis der günstig gewählten Strömungswiderstände gegen das Pumpensystem und gegen den Rezipienten, nach dem hochevakuierten Rezipienten, der größte Teil aber nach dem Pumpensystem. Der neue Abschmelzvorgang zerfällt in drei Stadien: 1. In die Vorrichtung der Abschmelzstellenanordnung vor der Evakuation, 2. in die Einschnürungsperiode während der Evakuation bzw. Entgasung des Rezipienten (bei ursprünglich weitem Verbindungsrohr) und 3. in den eigentlichen raschen Abstechvorgang, der beliebig ohne jedwede Sorgfalt ausgeführt werden kann. Stadium 1, 2 und 3 sind zur Erreichung und Abschließung extremster Hochvakua auszuführen, bei Absperrung gewöhnlicher Hochvakua kann Zwischenstufe 2 ohne Nachteil übergangen werden. Zum Schlusse sind noch einige praktische Ausführungsformen angegeben.

II. Ein „elektrisch gedichteter“ Vakuumhahn (bzw. -schliff) durch Anwendung der elektrischen Anziehung nach Johnsen-Rahbek.

1. Einleitung.

Schliffe und Hähne sind Hilfsvorrichtungen der Hochvakuumtechnik, die in sehr vielen Fällen nicht nur nicht entbehrlich sind, sondern gewisse Untersuchungen erst ermöglichen. Und so ist die Zahl der Arten von Spezialhähnen bzw. -schliffen, den vielen physikalischen und chemischen Sonderzwecken entsprechend, sehr groß. Ebenso mannigfaltig ist auch die Art und Weise, diese vielen Konstruktionen von Hähnen und Schliffen vakuumdicht und doch mehr oder weniger beweglich abzuschließen. Trotz der vielen im folgenden kurz erwähnten Spezialdichtungsarten für Vakuumhähne und -schliffe kann man sagen, daß die vorhandenen Dichtungsmöglichkeiten dieser Vakuumbehelfe bei höheren bzw. tieferen Temperaturen (als Zimmertemperatur) ganz unzureichend sind, sei es, daß die Hahnschmieren bei den hohen Temperaturen durch zu hohe Dampfdrucke oder durch Einsickern der dünnflüssigen Schmiere das Vakuum verunreinigen bzw. bei ihrer Verflüchtigung die Abschlüsse nicht mehr abdichten oder daß sie bei den tiefen Temperaturen erstarren, spröde und rissig werden und somit den Hahn oder Schliff nicht mehr dicht halten.

Schliffe und Hähne beliebiger Bauart, deren Schliffflächen zur Abdichtung mit verschiedenen Fetten geschmiert sind, geben die für so viele Untersuchungen unerwünschten Kohlenwasserstoffe hoher Dampfspannung an das Vakuum ab. Die kleinste Dampfspannung hat das vorzügliche Gummifett nach Ramsay (etwa 10^{-5} bis 10^{-6} mm Hg)[1]). Zur Verhinderung des Eindringens der Fettdämpfe in Hochvakuumrezipienten bei hoher Pumpgeschwindigkeit hat Gaede[2]) bei breiten Hähnen und Schliffen vorgeschlagen, bloß den breiten Schliffrand mit einem Streifen Gummifett sowie einen außen am Schliffrand vorgelagerten Fettwulst zu dichten, während die Schmalseite des Innenkonus ungefettet bleibt, weil dann der Diffusionswiderstand dieses sehr engen Spalts für das Eindringen der Fettdämpfe in das Hochvakuum sehr groß ist. Sollen Fettdämpfe in der ganzen Apparatur vermieden werden, und ist die Verwendung von Quecksilberdichtungen nicht möglich (tunlich), so werden die Schliffflächen mit feuchtem, also klebrigem Phosphorpentoxyd bestrichen, was sie allerdings „anbacken“ läßt und wieder etwas Wasserdampf in die Vakuumapparatur bringt. In ähnlichen Fällen wird die Untersuchung von fettlösenden Stoffen im Vakuum durch Anwendung von in Glyzerin gelöstem Zucker als Schmiermittel ermöglicht, was wieder Glyzerindämpfe im Vakuum verursacht. Schliffverbindungen, meist aus zwei verschiedenen Materialien bestehend, können auch durch ein festes Dichtungsmittel, allerdings unbeweglich, abgedichtet werden, was aber voraussetzt, daß der Lack- bzw. Metallkitt an beiden Schliffmaterialien vakuumsicher adhäriert und sich auch im Ausdehnungskoeffizienten einigermaßen anpaßt, außerdem weder gasdurchlässig noch stark okkludierend ist. Weit geeigneter für manche Untersuchung sind die Quecksilberabschlüsse im Hochvakuum bzw. mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gedichtete Hähne

1) W. Woodrow, Versuche über die Erzeugung und Messung hochgradiger Vakua. Physik. Zeitschr. 15, 868, 1914.

2) W. Gaede, Die äußere Reibung der Gase. Ann. d. Phys. 41, 295, 1913.

bzw. Schliffe für Flüssigkeitsdichtung. Da nun die mit Quecksilber zu dichtenden Hähne bzw. Schliffe schon deshalb nicht auch noch mit Fett zu schmieren sind, weil schon geringe Fettverunreinigungen des Quecksilbers durch Einlagerung von Luftbläschen ein vollkommenes Anschmiegen an das Glas (abdichten) verhindern, so muß, wo dies nur möglich ist, auf ein Schmiermittel überhaupt verzichtet werden, oder, wo die Reibung wie bei großflächigen Hähnen zu groß ist, das anorganische Schmiermittel Graphit eingerieben werden, wodurch zugleich auch Fettdämpfe vermieden werden. Bei den ohne Schmiermittel gebrauchten, gut ineinander passenden (geschliffenen) Hähnen bzw. Schliffen mit Quecksilberdichtung läßt aber das besonders reine Quecksilber mit seiner sehr großen Oberflächenspannung, auf dem peinlichst sauberen Glase aufgegossen, dazwischen noch einen sehr feinen Spalt gegen den Hochvakuumraum offen, so daß Gas von außen in die Apparatur hineindiffundieren kann. Darum wird das Quecksilber zur gründlicheren Abdichtung noch mit einer öligen Flüssigkeit kleinerer Oberflächenspannung (z. B. Glyzerin oder konzentrierte Schwefelsäure) überschichtet. Wenn auch diese Dichtungskombination bei Zimmertemperatur ein ziemlich sicherer Gasabschluß ist, so trifft dies bei höheren Temperaturen aber nicht mehr zu[1]). Außerdem werden bei höheren Temperaturen diese Sperrflüssigkeiten stark verdampfen und man müßte, um ein plötzliches größeres Undichtwerden zu vermeiden, spezielle Vorkehrungen, z. B. automatisches Nachfüllen des Quecksilbers oder Kühlen des Schliffes bzw. Hahnes usw. treffen, was nicht immer möglich ist. Die idealste Quecksilberdichtung ist die in den bei Hochvakuumarbeiten sehr beliebten Quecksilberbarometerabschlüssen in den Hochvakuumleitungsröhren selbst verwendete; während für die sog. Prytzverschlüsse[2]), bei welchen der Abschluß gleichfalls durch Quecksilberdichtung vorgenommen wird, die Öffnung aber nicht durch weite Verbindungsröhren, sondern durch poröse Zellen von Schamotte, Ton, bzw. Porzellanmasse geschieht, sowohl wegen der hohen Gasabsorptionsfähigkeit der großflächigen porösen Verbindungswand, als auch wegen der kleinen Strömungsgeschwindigkeit durch die kapillaren Verbindungswege, die Anwendungsmöglichkeit eine sehr eingeschränkte ist und für Hochvakuumuntersuchungen aus diesen Gründen so ziemlich ausgeschlossen bleibt. So wertvoll für viele Hochvakuumuntersuchungen die Quecksilberbarometerabschlüsse auch sein mögen, sind sie bei einer ganzen Reihe von Spezialuntersuchungen aus vielerlei Gründen nicht anwendbar. Überall, wo Quecksilberdämpfe bzw. flüssiges oder festgefrorenes Quecksilber vermieden werden soll, muß man auf diese Abschlußvorrichtung verzichten. Dazu gehören alle jene chemisch-physikalischen Untersuchungen, bei welchen entweder solche Gase und Dämpfe zur Beobachtung gelangen, die selbst vom Quecksilber stark angegriffen (oder absorbiert) werden, oder aber korrosive Gase und Dämpfe, durch welche das Quecksilber selbst verändert wird, ferner auch solche Versuchsanordnungen, wo der durch den Barometerverschluß abgesperrte Rezipient auf höheren Temperaturen gehalten wird und der Totaldruck im Rezipienten trotzdem nicht über einen bestimmten niedrigen Druck ansteigen darf; also alle jene Fälle, bei denen der Quecksilberdampf (bei Zimmertemperatur Dampfspannung etwa 10^{-3} mm Hg) vor dem Rezipienten nicht ausgefroren werden kann.

Es gibt dann noch verschiedenartige Kunstgriffe, um ein passendes Festsitzen bzw. Dichthalten verschiedener Hähne bzw. Schliffe zu erreichen. So haben die verschiedenartigen mechanischen Vorrichtungen zum gegenseitigen Festhalten von Kern und Mantel (wie elastische Bänder, Spiral- und andere Federungen usw.) den Zweck, fett- oder quecksilbergedichtete Hähne bzw. Schliffe nicht nur gegen Auseinandertreiben der beiden Schliffteile bei Überatmosphärendruck im Innern, sondern auch gegen Lockerung derselben bzw. Abfallen eines Schliffteiles bei gefährdeter Lage zu sichern. Auch der Außenatmosphärendruck wird bei manchen fett- oder quecksilbergedichteten Vakuumhähnen verwertet, um das Hahnküken fest in das Hahngehäuse einzupressen. Zur besseren Befestigung von Kern und Mantel ohne die Gefahr des Festklemmens dienen Hähne bzw. Schliffe, bei denen Küken und Mantel aus verschiedenem Material (z. B. Glas und Porzellan oder Glas einer Sorte und Glas einer anderen Sorte) gearbeitet sind, da diese trotz festen Ineinanderschiebens sich niemals gegenseitig so stark verklemmen wie die aus gleichartigem Material. Doch haben die aus ganz demselben Material bestehenden Hahn- bzw. Schliffteile andererseits wieder den Vorteil, daß sie sich beim Schleifen inniger zusammenreiben und so fest aufeinander passen; das gegenseitige Verklemmen wird hier durch Anwärmen leicht gelöst, da sich hierbei der Mantel schneller erwärmt als das Küken. Mitunter werden auch zwei hinsichtlich des Wärmeausdehnungskoeffizienten verschiedene Hahn- bzw. Schliffmaterialien für Kern und Mantel zum Zwecke passenderen Sitzens bzw. besseren Dichthaltens in kaltem Zustand derart gewählt und angeordnet,

1) W. Gaede, Die äußere Reibung der Gase l. c.

2) K. Prytz, Poröse Körper als Durchwege für Gase. Poröser Kontakt. Ann. d. Phys. 18, 617, 1905. A. Stock, Fettfreie Ventile für Arbeiten mit Gasen. Physik. Zeitschr. 18, 103, 1917.

daß sie im angewärmten Zustand drehbar ineinander geschoben werden, damit dann im abgekühlten Zustand infolge stärkeren Zusammenziehens des Mantels im Vergleich zum Kern die Dichtungsflächen fest aufeinandergepreßt werden. Ebenso wie hier die größere Kältezusammenziehung des Mantels für Dichtungszwecke bei niederer Temperatur als der Zusammensetztemperatur der Schliffteile verwertet wird, ließe sich auch der umgekehrt gewählte Fall, die größere Wärmeausdehnung des Kerns für Dichtungszwecke bei höherer Temperatur als der Temperatur bei Zusammensetzung der Schliffteile entspricht, verwerten. Doch scheint eine derartige Gegeneinanderpressung beider Schliffteile durch Erwärmung oder Abkühlung gar nicht bedenkenlos zu sein, zumal bei höheren und bei sehr tiefen Temperaturen eine das Festpassen beeinträchtigende Oberflächenveränderung der beiden verschiedenen Schliffmaterialien eintreten kann, ja sogar ein „Verziehen" der beiden Dichtungsflächen. Außerdem ist man bei Heranziehung der Wärmeausdehnung als Dichtungsfaktor (thermische Abdichtung) von vornherein an bestimmte Hahnmaterialien gebunden, was nicht immer im Bereich des Möglichen liegt.

Nichtdestoweniger scheint diese Dichtungsart durch Gegeneinanderpressen gut aufpassender Schliffteile die einzige zu sein, die bei höheren Temperaturen anwendbar bleibt, da sie jederart leicht- oder zähflüssiger Dichtungszwischenmittel entbehrt. Der Grundgedanke, der dem im folgenden Abschnitt im Prinzip zur Erörterung gelangenden „elektrisch gedichteten" Vakuumhahn zugrundeliegt, ist auch der, die starke Zusammenpressung glatter gut passender Schliffflächen für Dichtungszwecke beizubehalten, ohne aus angeführten Gründen die Wärmeausdehnung hierfür verwenden zu müssen. Die gegenseitige Zusammenpressung bzw. Ineinanderpressung geschieht hier durch elektrische Anziehung durch Coulombsche Kräfte, wie sie im sogenannten elektrostatischen Relais nach Johnsen-Rahbek auftreten. Derartig gedichtete Vakuumhähne bzw. -schliffe werden besonders bei allen jenen physikalischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen Anwendung finden können, bei denen weder irgendwie geschmierte noch mit Quecksilber und öligen Flüssigkeiten abgedichtete Hähne bzw. Schliffe aus gleichem oder verschiedenartigem Schliffmaterial, noch Quecksilberbarometerabschlüsse aus irgendwelchen Gründen physikalischer oder chemischer Natur verwendet werden dürfen. Außerdem sind sie als Spezialhähne bzw. Schliffe für höhere und sehr tiefe Temperaturen gedacht (ohne daß die Wärmeausdehnung selbst als fraglicher Dichtungsfaktor herangezogen wird), wo alle anderen beweglichen Vakuumverschlüsse ziemlich untauglich werden, ja sogar ganz versagen. Auch als Hähne und Schliffe für starke Überdrucke werden sich die „elektrisch gedichteten" Hahnkombinationen sehr gut eignen.

2. Das Prinzip des „elektrisch gedichteten" Vakuumhahnes.

Unter einem „elektrisch gedichteten" Vakuumhahn bzw. -schliff soll im allgemeinen ein schmiermittelfreier, ohne Quecksilber und ölige Flüssigkeiten gedichteter Vakuumhahn bzw. -schliff verstanden werden, bei welchem an Stelle der Nutzbarmachung der gewaltigen natürlichen molekularen Anziehungskräfte der Adhäsion, wie sie bei Zwischenschaltung von leicht- bzw. -zähflüssigen Schmier-(Dichtungs-)Mitteln zwischen die zu dichtenden Schliffflächen auftreten, die künstlichen elektrischen Anziehungskräfte (Coulombschen Kräfte) im Sinne des sog. elektrostatischen Relais von Johnsen-Rahbek durch die durch sie ausgelöste feste Ineinanderpressung beider Schliffteile als Dichtungsfaktor fungieren.

Bekanntlich läßt sich das Gesetz für die elektrostatische Anziehungskraft p zwischen elektrisch geladenen Platten

$$p = \left(\frac{E}{h}\right)^2 \varepsilon f A,$$

wo f die Fläche der Platten, h der gegenseitige Abstand, E die Ladespannung, ε die Dielektrizitätskonstante des Zwischenmediums und A eine Konstante bedeuten, für jede isolierende Flüssigkeit als Zwischenmedium sehr leicht experimentell bestätigen. Das obige Gesetz gilt aber auch für den Fall eines festen Stoffes als Dielektrikum, sofern dieser den Raum zwischen den Platten vollkommen ausfüllt. Ist aber die eine Seite des als planparallele Platte gedachten festen Isolierstoffes mit einer künstlich aufgebrachten, dicht anschmiegend oder fest aufgestäubten oder gegossenen oder aufgespritzten leitenden Belegung verbunden und die andere Seite der festen Isolierstoffplatte sowie die zweite bloß lose aufliegende Metall(-platten)-Belegung nicht ganz vollkommen eben (keine ideale Planheit), wie es auch bei ungefetteten Hähnen und Schliffen der Fall ist, so daß nicht mehr die bei vollkommener Planheit auftretenden gewaltigen molekularen Kräfte der Adhäsion die elektrostatischen Anziehungskräfte stark überwiegen, dann findet eine wirkliche Berührung der beiden „glatten" Flächen nicht mehr an allen Flächenpunkten statt, sondern es befindet sich an den übrigen Stellen zwischen Isolierstoff und Metall eine sehr dünne Schicht feuchten an das Plattenmaterial gebundenen

Gases von wechselnder Dicke. Aber auch wenn die Planheit nach der Bearbeitung (Polieren) eine ideale wäre, so tritt durch die Berührung mit der feuchten Atmosphäre an den Oberflächen bald eine wesentliche Gas- bzw. Flüssigkeitshaut auf, die eine direkte Berührung der beiden Plattenmaterialien verhindert. Größenordnungsweise wurde für derartige Zwischenschichten übereinstimmend eine Schichtdicke von maximal 10^{-4} cm und ein Widerstand von $10^8\ \Omega$ sowohl aus der großen Kapazität eines Systems: Oberfläche des Halbleiters — Zwischenschicht — aufgelegte Metallplatte[1]) wie aus der gemessenen Anziehungskraft zwischen Halbleiter und Metallplatte nach der W. Thomsonschen Formel für die Anziehung zweier Kondensatorplatten[2]) bestimmt. In den Fällen fester isolierender Zwischenmedien treten wegen dieser Gas- bzw. Flüssigkeitsschichten auch scheinbare Abweichungen vom Coulombschen Gesetz auf. Eine Durchrechnung dieses Spezialfalles nach der Maxwellschen Theorie der geschichteten Dielektrika aber ergibt bei Gleich- und Wechselspannung beliebiger Frequenz für die Anziehungskraft bei einem idealen festen Isolierstoff infolge jener Gas- bzw. Flüssigkeitsschicht zwischen den wenigen Berührungspunkten einen nur wenig von der Dicke minimaler Gasschicht abhängigen nahezu ε mal größeren Wert als bei einer Isolierflüssigkeit gleicher Dielektrizitätskonstante ε[3]). Noch unvergleichlich größer werden die Anziehungskräfte für einen Isolierstoff mit Leitfähigkeit und dielektrischem Verlust, d. h. wenn die Plattenzusammenstellung derart getroffen ist, daß die eine Metallplatte mit der einen Fläche eines Halbleiters (z. B. Alkaliglas V 47) fest und ganz anschmiegend verbunden ist, während auf ihrer anderen glatten Fläche die andere glatte Metallfläche lose aufliegt. Die gewaltigen Anziehungskräfte sind dann fast unabhängig von den individuellen elektrischen Eigenschaften des halbleitenden Zwischenmediums und seiner Dicke, sondern wesentlich von der Beschaffenheit (z. B. Dicke) der Zwischenschicht zwischen Halbleiterebene und Metallspiegel abhängig, da der Widerstand dieser Übergangsschicht groß gegenüber dem Widerstand des Halbleiters ist, so daß die ganze Spannung praktisch an der Übergangsschicht liegt. Diese Erscheinung ist bei Anwendung von Gleichstrom unter dem Namen Johnsen-Rahbek-Effekt für Relaiszwecke bekannt. Die dabei auftretenden Anziehungskräfte sind nur scheinbar elektrostatische, da zu ihrer Aufrechterhaltung ein wenn auch noch so kleiner Strom durch das ganze System hindurchgehen muß. Die Gesetzmäßigkeit für die Anziehungskraft[1]) zwischen der „glatten" lose aufliegenden Metallplatte und der ihr in dem geringen Abstand x der Übergangsschicht gegenüberliegenden „glatten" Halbleiterfläche ist

$$[P] = \left(\frac{E}{x}\right)^2 f A,$$

wobei E die volle angelegte Spannung, x der geringe Abstand der Übergangsschicht und f die Fläche bedeutet. Irgendeine Material- bzw. Dickenabhängigkeit des Halbleiters ist in dieser Formel nicht enthalten. Die Kraftwirkung ist vorhanden bei der symmetrischen Anordnung von zwei mit Metallbelegung versehenen Halbleiterplatten (sie können auch verschiedenartig sein), die mit den plangeschliffenen Flächen aufeinandergelegt sind[2]). Diese Kraft $[P]$ wird in Wirklichkeit noch durch die Oberflächenleitung beeinträchtigt, welche von der leitenden Berührung der Metallplatte mit der Halbleiterplatte in einer Anzahl von Punkten herrührt. Der wesentlichste Spannungsabfall liegt jedoch unmittelbar an der Berührungsstelle, da der Querschnitt der Berührungsstellen sehr klein ist gegenüber dem großen für die Aufladung maßgebenden Querschnitt der Umgebung; somit ist die Herabsetzung der Gesamtanziehungskraft durch die Oberflächenleitung ganz gering. Solche Oberflächenleitung kann bei einem im Innern hochisolierenden Dielektrikum, dessen Oberfläche aber nicht vollkommen isoliert wie z. B. Minosglas bei Anwendung von Gleichspannung die Anziehungskräfte vollkommen zum Verschwinden bringen; jedoch bei Anwendung von Wechselspannung beliebiger Frequenz entsprechen selbst bei merklicher Oberflächenleitung die Anziehungskräfte denen beim idealen festen Isolierstoff. Während bei hochisolierenden Stoffen mit und ohne Oberflächenleitung als Zwischenmedium zwischen den Metallplatten sich bei Anwendung von Wechselspannung hoher und sehr niedriger Frequenz kein wesentlicher Unterschied der Anziehungskraft zeigt, nimmt die Anziehungskraft bei einem Halbleiter mit zunehmender Frequenz der Wechselspannung sehr stark ab. Bei niedriger Frequenz der angelegten Wechselspannung ist die Anziehungskraft

$$[P] \approx \left(\frac{E}{x}\right)^2 f A,$$

1) E. Regener, Über Erzeugung von hohen Spannungen mit Hilfe des sog. elektrostatischen Relais. Zeitschr. f. techn. Phys. **3**, 220, 1922.

2) W. Kramer, Die Gleichrichtwirkung des sog. elektrostatischen Relais. Zeitschr. f. techn. Phys. **27**, 81, 1924.

3) H. Schering und R. Schmidt, Die elektrostatische Anziehung bei festen Isolierstoffen. Zeitschr. f. techn. Phys. **6**, 19, 1925.

1) H. Schering und R. Schmidt, l. c.

2) W. Kramer, l. c. S. 77.

also nahezu gleich dem Werte bei Anwendung von Gleichspannung, weil bei niedriger Frequenz die Oberfläche der Halbleiterplatte gegenüber der Metallplatte nahezu auf den vollen Augenblickswert der angelegten Wechselspannung geladen wird. Also resultieren auch für Wechselspannung niedriger Frequenz beim Halbleiter als Zwischenmedium, sofern der Übergangsabstand x nur sehr klein ist, sehr große Anziehungskräfte, dagegen nehmen die Anziehungskräfte bei höherer Frequenz der Wechselspannung sehr stark ab, da die Aufladung der Oberfläche durch Leitung dem raschen Wechsel der Spannung nicht mehr so folgen kann. Ja sogar ein loser Kontakt zweier metallischer eben polierter Pole hat einen so großen elektrischen Widerstand (mehr als $10^8\ \Omega$), daß sich die Kontaktflächen mit meßbaren Kräften anziehen; zur Vermeidung eines natürlich bald eintretenden elektrischen Kurzschlusses braucht man nur in den Stromkreis große elektrische Widerstände einzuschalten, welche am Potentialabfall zwischen Plattenenden nichts ändern und dann also dieselbe Rolle zu spielen scheinen wie die Halbleiter beim Johnsen-Rahbek-Phänomen[1]).

Nach kurzer Erörterung der Gesetzmäßigkeiten der elektrischen Anziehungskräfte zweier metallischer Pole (Kondensatorplatten) mit einem festen Zwischenmedium verschiedenen elektrischen Verhaltens und den spontan auftretenden geringen, aber für den Anziehungsvorgang höchst bedeutsamen Gas- bzw. Feuchtigkeitsschichten, soll im folgenden die prinzipielle Möglichkeit gezeigt werden, für vorhandene bzw. wünschenswerte Hahn- bzw. Schliffkombinationen unter bestimmten physikalischen Bedingungen die für die „elektrische Abdichtung" nötigen Betriebsumstände und Betriebsbedingungen anzugeben, bzw. die für gewisse Spezialuntersuchungen im Vakuum und Hochvakuum geeigneten Hahn- bzw. Schliffkombinationen so zu treffen, daß die für die „elektrische Abdichtung" nötigen Betriebsbedingungen mit den Versuchsbedingungen der Apparatur vereinbar sind. Prinzipiell gilt das für Hähne anzugebende auch für Schliffe; doch muß man im praktischen Falle bedenken, daß bei Hahnkombinationen das Konstruktionsmaterial vor und nach dem Hahne das gleiche ist, und nur der in den Mantel aus diesem Material eingeführte Kern aus anderem Material gefertigt zu sein braucht, während beim einfachen Schliff vor und hinter demselben gewöhnlich verschiedene Schliffstoffe zur Verwendung gelangen und nur in Spezialfällen auch das gleiche Material. Doch liegen diese Materialanordnungen bei Hähnen und Schliffen gerade innerhalb der von der neuen Konstruktion beanspruchten Forderungen. Außerdem sind bei Schliffkombinationen die ganzen Angriffsflächen frei verfügbar, wogegen sie bei Hahnkombinationen durch die Bohrungen bzw. Ansätze durchbrochen sind. Alle übrigen Unterschiede zwischen Hähnen und Schliffen sind bloß spezieller Natur und können bei Verwendung der „elektrischen Abdichtung" am besten ganz vermieden werden.

1) J. Waszik, Beitrag zur Erklärung der elektrischen Anziehung, die als Johnsen-Rahbek-Phänomen bezeichnet wird. Zeitschr. f. techn. Physik 5, 29, 1924.

Bei den meisten[1]) Schliff- bzw. Hahnflächen handelt es sich um Kegelmantelflächen, welche die Rolle der ebenen Flächen bei dem im Vorhergehenden im allgemeinen gesetzmäßig erörterten Problem der Stärke der Anziehungskräfte eines elektrischen Kondensators mit verschiedener Zwischenschicht vertreten. Kern und Mantel von „elektrisch zu dichtenden" Hahn- bzw. Schliffkombinationen sind aus verschiedenem oder seltener aus dem gleichen Material hergestellt, ineinander gut passend eingerieben, so daß die stets noch übrig bleibende „Übergangsschicht" von Kern auf Mantel höchstens von der Dickengrößenordnung der „Übergangsschicht" beim Kondensator mit festem Zwischenmedium ist. Die Materialauswahl kann, wie im folgenden Kapitel angedeutet ist, so reichhaltig gemacht werden, daß alle gewünschten Kombinationen vertreten sind. Natürlich müssen in jeder dieser Kombinationen stets metallisches und mehr oder minder leitendes Isolationsmaterial vorkommen; doch können sowohl das Metall als auch der „Isolator" bloß als Hilfsmaterial dienen, wie als Metallschicht auf „Isoliermaterial" bzw. „Isolierschicht" auf Metall, und die eigentlichen Hahn- bzw. Schliffteile aus anderen für die betreffenden physikalischen oder chemischen Untersuchungen geeigneteren Stoffen hergestellt sein.

Die folgende Tabelle soll eine Übersicht geben über die prinzipiell und praktisch möglichen „elektrisch abdichtbaren" Hahn- und Schliffkombinationen in Hinsicht auf die Materialanordnung bei Kern und Mantel, auf Haupt- und Hilfsmaterial, Übergangsschicht (d. i. die zwischen den aufeinander abgleitenden Schliffflächen vorhandene Luft oder Feuchtigkeitsschicht) und Betriebs- (d. s. die „elektrischen Abdichtungs") Bedingungen. Bei den Hähnen stellt das Hahnmantelmaterial zugleich auch das Material für die beiden Rohrverbindungsansätze dar.

In umstehender Tabelle sind unter Mantel und Kernmaterial die Schliffmaterialien bloß in bezug auf ihre elektrischen Konstanten charakterisiert, was für das Funktionieren einer derartigen Hahn- bzw. Schliffkombination genügt. Unter

1) Bei Rezipienten auf Rezipiententellern ist auch die ebene Flächenanordnung vorhanden.



Tabelle.

Übersicht über prinzipiell und praktisch mögliche „elektrisch abdichtbare" Hahn- und Schliffkombinationen.

Hahn- bzw. Schliff-Mantelmaterial	Hahn- bzw. Schliff-Kernmaterial	Übergangsschicht	Betriebsbedingung
Halbleiter mit Metallschicht außen	Metall	Halbleiter-Metall	I. Gleichspannung oder Wechselspannung niedriger Periodenzahl. Praktisch günstige Materialien: Halbleiter: z. B. Alkaliglas oder erhitztes Glas, gewisses Steinmaterial und Kunststeinmasse (hocherhitzbar). Metall: z. B. Stahl. Halbleiterschicht: z. B. gewisse Metalloxyde (schwer schmelzbar). Metallschicht: z. B. Aluminiumfolie, Platinüberzug (erhitzbar), leichtflüssige Legierungen sog. Metallkitte.
Halbleiter mit Metallschicht außen	Metall	Halbleiter-Metall	
Metall	Halbleiter mit Metallschicht innen	Metall-Halbleiter	
Metall	Halbleiter mit Metallschicht innen	Metall-Halbleiter	
Metall mit Halbleiterschicht innen	Metall	Halbleiterschicht-Metall	
Metall mit Halbleiterschicht innen	Metall	Halbleiterschicht-Metall	
Halbleiter mit Metallschicht außen	„Isoliermaterial" mit Metallschicht außen	Halbleiter-Metallschicht	
Halbleiter mit Metallschicht außen	„Isoliermaterial" mit Metallschicht außen	Halbleiter-Metallschicht	
Metall mit Halbleiterschicht innen	„Isoliermaterial" mit Metallschicht außen	Halbleiterschicht-Metallschicht	II. Gleichspannung oder Wechselspannung beliebiger Frequenz. Praktisch günstige Materialien: Idealer Isolator (ohne Oberflächenleitung): z. B. diverse Glassorten wie Borosilikatkronglas, Quarz, Porzellan (hocherhitzbar). Metall: z. B. Stahl. Isolatorschicht: z. B. gewisse Emailsorten, gewisse Metalloxyde (schwer schmelzbar). Metallschicht: z. B. Aluminiumfolie, Platinüberzug, leichtflüssige Legierungen sog. Metallkitte.
Metall mit Halbleiterschicht innen	„Isoliermaterial" mit Metallschicht außen	Halbleiterschicht-Metallschicht	
Idealer Isolator (ohne Oberflächenleitung) mit Metallschicht außen	Metall	Isolator-Metall	
Idealer Isolator (ohne Oberflächenleitung) mit Metallschicht außen	Metall	Isolator-Metall	
Metall	Idealer Isolator (ohne Oberflächenleitung) mit Metallschicht innen	Metall-Isolator	
Metall	Idealer Isolator (ohne Oberflächenleitung) mit Metallschicht innen	Metall-Isolator	
Metall mit idealer Isolatorschicht (ohne Oberflächenleitung) innen	Metall	Isolatorschicht-Metall	
Metall mit idealer Isolatorschicht (ohne Oberflächenleitung) innen	Metall	Isolatorschicht-Metall	
Idealer Isolator (ohne Oberflächenleitung) mit Metallschicht außen	Isoliermaterial mit Metallschicht außen	Isolator-Metallschicht	
Idealer Isolator (ohne Oberflächenleitung) mit Metallschicht außen	Isoliermaterial mit Metallschicht außen	Isolator-Metallschicht	
Metall mit idealer Isolatorschicht (ohne Oberflächenleitung) innen	Isoliermaterial mit Metallschicht außen	Isolatorschicht-Metallschicht	
Metall mit idealer Isolatorschicht (ohne Oberflächenleitung) innen	Isoliermaterial mit Metallschicht außen	Isolatorschicht-Metallschicht	

„Isoliermaterial" schlechtweg kann jeder Isolierstoff verstanden werden, unabhängig von Art und Grad der Abweichung seiner elektrischen Eigenschaften vom idealen Zustand, also unabhängig von dielektrischem Verlust und Leitfähigkeit an der Oberfläche sowie im Innern. Da im Normalfall außer den zwei gegeneinander geschliffenen Trennungsflächen des Hahns bzw. Schliffs, die entweder eine aus metallischem und die andere aus „Isoliermaterial" oder auch beide aus gleichartigem oder verschiedenartigem „Isoliermaterial" bestehen können, noch eine weitere metallische Fläche für die „elektrische Abdichtung nötig ist, so müssen im ersten Fall die einer „Isolatorfläche", im zweiten Fall beide „Isolatorflächen" mit einer Metallschicht überzogen sein. In Spezialfällen wo es nicht verlangt wird, daß jedes der beiden Schliffmaterialien einheitlich ist und als solches in seinem weiteren Verlauf auch der übrigen Apparatur angehört, können bei den „elektrisch abzudichtenden" Hähnen und Schliffen an deren Stelle schichtenweise Hilfsmaterialien treten, wel-



Tabelle. (Fortsetzung.)

Übersicht über prinzipiell und praktisch mögliche „elektrisch abdichtbare" Hahn- und Schliffkombinationen.

Hahn- bzw. Schliff-Mantelmaterial	Hahn- bzw. Schliff-Kernmaterial	Übergangsschicht	Betriebsbedingung
Isolator (mit Oberflächenleitung) mit Metallschicht außen	Metall	Isolator-Metall	III. Nur Wechselspannung beliebiger Frequenz. Praktisch günstige Materialien: Isolator (mit Oberflächenleitung): z. B. Minosglas oder andere gut isolierende Glassorten mit Oberflächenleitung (infolge Feuchtigkeit). Metall, z. B. Stahl. Isolatorschicht (mit Oberflächenleitung): z. B. gewisse Emailsorten, gewisse Metalloxyde (schwer schmelzbar). Metallschicht: z. B. Aluminiumfolie, Platinüberzug, leichtflüssige Legierungen) sog. Metallkitte.
Isolator (mit Oberflächenleitung) mit Metallschicht außen	Metall	Isolator-Metall	
Metall	Isolator (mit Oberflächenleitung) mit Metallschicht innen	Metall-Isolator	
Metall	Isolator (mit Oberflächenleitung) mit Metallschicht innen	Metall-Isolator	
Metall mit Isolatorschicht (mit Oberflächenleitung) innen	Metall	Isolatorschicht-Metall	
Metall mit Isolatorschicht (mit Oberflächenleitung) innen	Metall	Isolatorschicht-Metall	
Idealer Isolator (mit Oberflächenleitung) mit Metallschicht außen	„Isoliermaterial" mit Metallschicht außen	Isolator-Metallschicht	
Idealer Isolator (mit Oberflächenleitung) mit Metallschicht außen	„Isoliermaterial" mit Metallschicht außen	Isolator-Metallschicht	
Metall mit Isolatorschicht (mit Oberflächenleitung) innen	„Isoliermaterial" mit Metallschicht außen	Isolatorschicht-Metallschicht	
Metall mit Isolatorschicht (mit Oberflächenleitung) innen	„Isoliermaterial" mit Metallschicht außen	Isolatorschicht-Metallschicht	
„Isolator" mit Metallschicht außen	„Isolator" mit Metallschicht innen	„Isolator"-„Isolator"	IV. Art der Spannung je nach den elektrischen Eigenschaften des „Isolierstoffes" nach I, II und III wählbar. Auch die Materialien sind analog I, II und III zu bestimmen. Die beiden in der Übergangsschicht angrenzenden „Isolierstoffe" mussen nicht die gleichen elektrischen Eigenschaften haben.
„Isolator" mit Metallschicht außen	„Isolator" mit Metallschicht innen	„Isolator"-„Isolator"	
„Isolator" mit Metallschicht außen	Metall mit „Isolierschicht" außen	„Isolator"-„Isolierschicht"	
„Isolator" mit Metallschicht außen	Metall mit „Isolierschicht" außen	„Isolator"-„Isolierschicht"	
Metall mit „Isolierschicht" innen	„Isolator" mit Metallschicht innen	„Isolierschicht"-„Isolator"	
Metall mit „Isolierschicht" innen	„Isolator" mit Metallschicht innen	„Isolierschicht"-„Isolator"	
Metall mit „Isolierschicht" innen	Metall mit „Isolierschicht" außen	„Isolierschicht"-„Isolierschicht"	
Metall mit „Isolierschicht" innen	Metall mit „Isolierschicht" außen	„Isolierschicht"-„Isolierschicht"	

che bloß im Umkreis des Wirkungsbereiches der „elektrischen Abdichtung" eingesetzt sind. Dies wird z. B. dort erforderlich sein, wo diesseits und jenseits des Hahns bzw. Schliffs in der Apparatur bloß „Isoliermaterial", bei Hähnen gleichen und bei Schliffen gleichen oder verschiedenen elektrischen Verhaltens vorhanden ist und die Metallflächen dann durch künstlich aufgebrachte Schichten zugelegt werden, wie ähnlicherweise z. B. bei „metallischen" Apparaturen wieder künstlich aufgebrachte „Isolierflächenschichten" für „elektrische Abdichtung" nötig sind. Die Fülle solcher Fälle erhellt aus der vollständigen Tabelle. Unter aufgebrachter Schicht außen bzw. innen soll bei Hahn- und Schliffmänteln eine Schicht auf dem Kern gegen die innere Mantelfläche bzw. gegen den Innenraum (Vakuum) der Apparatur verstanden werden. Das Aufbringen von Metall- bzw. „Isoliermaterial"-Schichten wird so gehandhabt wie es für die verschiedensten Fälle in Physik und Technik üblich ist (durch Aufkleben, Aufstäuben, Aufgießen, Aufspritzen usw.), wobei nur auf die Einheitlichkeit des elektrischen Charakters sowie auf die jeweils erforderliche Festigkeit und Schichtdicke besonderes Augenmerk zu legen ist. Mit Rücksicht auf die Einheitlichkeit des elektrischen Charakters werden z. B. Metallschichten (Aluminiumfolie), welche

angeklebt werden sollen, mit Wasserglas also „leitend“ aufgeklebt. Bezüglich Festigkeit und Schichtdicke der Hilfsflächen ist ausschlaggebend, ob sich die Hilfsflächen auf der Schlifftrennungsfläche befinden oder gegen den Außen- oder Innenraum der Apparatur. An den Schlifftrennungsflächen dürfen die Schichten nicht nur nicht zu dünn (weil zu schnell abgenützt), sondern müssen fest (weil sonst abreibbar) aufgebracht sein. Demnach eignen sich als Hilfsmaterial an den Schlifftrennungsflächen bloß aufgegossene bzw. aufgespritzte Schichten, während als Hilfsmaterial gegen den Außen- bzw. Innenraum der Apparatur auch aufgestäubte bzw. aufgeklebte Schichten verwendet werden können. Was das Aufbringen von „Isoliermaterial“-Schichten als Hilfsmaterial betrifft, so kann dies sehr haltbar entweder durch Bildung einer Oxydationsschicht auf einer der beiden für die „elektrische Abdichtung“ erforderlichen Metallflächen hergestellt werden oder durch Aufguß von geeigneten „Isolierstoffen“ auf die metallischen Oberflächen der „Schliffkondensatorplatten“. Die Wahl der für die „elektrische Abdichtung“ erforderlichen Schliffflächenmaterialien als Haupt- sowie als Hilfsflächen erfolgt, soweit nur die elektrischen Bedingungen für das Auftreten elektrostatischer Anziehungskräfte bei festen „Isolierstoffen“ erfüllt werden, bloß nach den für bestimmte physikalische bzw. physikalisch-chemische Versuchsanordnungen erforderlichen bzw. gewünschten Hahn- bzw. Schliffzusammenstellungen. Unter Spalte „Betriebsbedingungen“ sind auch einige für die jeweiligen in bezug auf ihr elektrisches Verhalten verschiedenen Zusammenstellungen geeignete Materialien enthalten. So wird als massiver Metallschliff Stahl oder ein anderes für Schliffzwecke geeignetes Metall empfohlen; als Metallüberzug sei es als zweite Schliffkondensatorplatte, sei es als Hilfsmaterial an den Schlifftrennungsflächen leichtflüssige Legierungen, sog. Metallkitte, Platinüberzug, letzterer erhitzbar, an den Flächen gegen den Außen- und Innenraum der Apparatur mit Wasserglas aufgeklebte Aluminiumfolie. Für massive Halbleiterflächen eignen sich bei Hähnen und Schliffen ganz besonders stark alkalihaltiges Glas (wie Alkaliglas V 47[1])) oder gewöhnliches aber erhitztes Glas, auch vakuumdichtes halbleitendes Steinmaterial und Kunststeinmasse (meist hocherhitzbar); für ideale Isolatorflächen ohne jedwede Oberflächenleitung verschiedene hochisolierende Gläser (z. B. Borosilikatkronglas), auch Quarz und Porzellan, letztere hocherhitzbar; für Isolatorflächen mit Oberflächenleitung z. B. Minosglas, welches einen Durchgangswiderstand für 1 qcm bei einer mittleren Dicke von 1 mm von mehr als $10^{13}\,\Omega$ hat, während sein Oberflächenwiderstand selbst nach gründlichem Reinigen und Spülen mit destilliertem Wasser und gutem Trocknen etwa $2 \cdot 10^{12}\,\Omega$ beträgt, ferner andere im Innern hochisolierende Glassorten, die durch angezogene Feuchtigkeitsschichten an der Oberfläche genügend oberflächenleitend geworden sind. Als Hilfsmaterial für die „Isolierschichten“ eignen sich sowohl Oxydationsschichten auf gewissen als Schliffkondensatorplatten verwendeten Metallflächen, wie auch gewisse Emaillesorten auf den Metallflächen; die Metalloxyde und Metallüberzüge können je nach gewünschtem elektrischen Verhalten und Erhitzbarkeit ausgewählt werden.

1) Der Sendlinger Glaswerke.

Die Übergangsschicht zwischen den beiden Schliffteilen bildet — wie bereits im allgemeinen vorerwähnt — die stets zwischen Schliffflächen natürlicherweise vorhandene und für die Einleitung der „elektrischen Abdichtung“ notwendige Gas- bzw. Feuchtigkeitsschicht von der maximalen Dicke 10^{-4} cm und dem Widerstand $10^{8}\,\Omega$. Sie liegt entweder zwischen einem Schliffteil aus Metall bzw. einem mit Metallüberzug und einem zweiten Schliffteil aus „Isoliermaterial“ bzw. mit „Isoliermaterialschicht“ oder auch zwischen zwei Schliffteilen aus „Isoliermaterial“ bzw. mit „Isoliermaterialschicht“. Grobe Flüssigkeitshäutchen haften bei vielen Materialien an den geschliffenen bzw. polierten Oberflächen nur soweit sie keine spezielle Vorbehandlung, wie gründliche Reinigung, Spülung mit destilliertem Wasser und Trocknung erfahren haben. Dünne Gas- bzw. Flüssigkeitsschichten aber sind auf allen Oberflächen, die keine besondere Hochvakuum- und Entgasungsbehandlung durchgemacht haben, stets vorhanden und bleiben sehr hartnäckig darauf; diese sowie die zwischen zwei gegeneinander eingeriebenen Schliffflächen noch eingeschlossene Gas- bzw. Feuchtigkeitsschicht machen die zur Einleitung der „elektrischen Abdichtung“ erforderliche Übergangsschicht aus[1]).

Der Fall eines Hahnes, dessen Mantel und Rohransätze aus irgendeinem „Isoliermaterial“ bestehen und durch dessen Metallkonus sowie metallischen Mantelüberzug die Hahnzusammenstellung die notwendigen Elemente für „elektrische Abdichtung“ erhält, ist eigentlich in jeder Vakuumapparatur, in welcher das metallische Kernmaterial (des Hahnes) nicht stört, möglich (Fig. 1). Metallisches Material für Kerne bei Schliffen für „elektrische Abdichtung“ ist überall dort bereits vor-

1) Möglich wäre auch eine künstlich aufgebrachte gespritzte bzw. oxydierte feste isolierende Übergangsschicht, welche den Vorteil der Unveränderlichkeit und somit einer bei gleicher Betriebsspannung konstant wirkenden Anziehungskraft, gegenüber dem Nachteil des Fehlens der Selbstregulierung hat.

handen, wo ein Teil der Vakuumapparatur, entweder der Pumpenteil (z. B. Metallpumpenaggregat) oder der Rezipiententeil (z. B. Metall-Röntgenröhre) aus Metall gefertigt ist; soll einer dieser metallischen Teile der Vakuumapparatur mit dem andern nicht metallischen Teil derselben durch einen Schliff verbunden werden, so braucht bloß

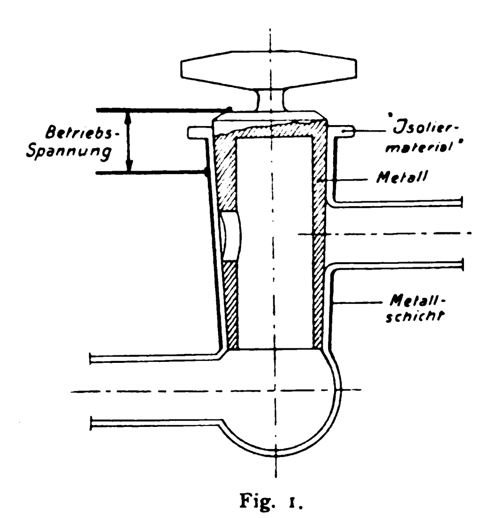


Fig. 1.

das „Isoliermaterial" des Schliffmantels an der Außenseite metallisch überzogen sein. Der am häufigsten begehrte Fall, einer Schliffverbindung zwischen einem Vakuumapparaturteil aus einem bestimmten „Isoliermaterial" und dem anderen aus einem anderen bestimmten „Isoliermaterial", von denen oftmals das eine „Isoliermaterial" noch ein hochzuerhitzendes sein soll, kann sehr einfach durch einen Schliff mit „elektrischer

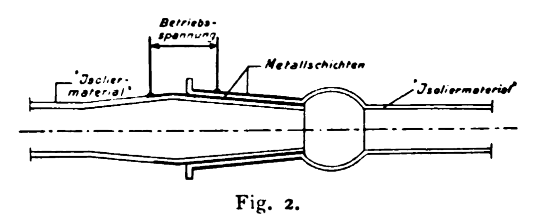


Fig. 2.

Abdichtung" derart gelöst werden, daß sowohl das eine Kern-„Isoliermaterial" wie auch das andere Mantel-„Isoliermaterial" eine Metallschicht an ihren Außenflächen tragen; die Innenseite des Schliffmantels bildet dann die „Isolatorfläche" für die „elektrische Abdichtung" (Fig. 2). Noch sehr viele in der Praxis vorkommende und erwünschte Anordnungen für Hähne und Schliffe ließen sich an dieser Stelle anführen, deren einfachste Abdichtungsmöglichkeit die „elektrische" ist.

Die Inbetriebsetzung der „elektrischen Abdichtung" für die in der Tabelle angeführten 4 Gruppen von Hähnen bzw. Schliffen geschieht — wie im Anfange dieses Abschnittes erläutert — je nach dem elektrischen Verhalten der als „Isolatorschicht" bezeichneten Fläche mit Gleich- oder Wechselspannung niedriger oder beliebiger Frequenz, und zwar bei einer Halbleiterfläche in der Übergangsschicht mit Gleichspannung oder Wechselspannung niedriger Periodenzahl, bei einer idealen Isolatorfläche ohne Oberflächenleitung mit Gleichspannung oder Wechselspannung beliebiger Frequenz, bei einer Isolatorfläche mit Oberflächenleitung nur mit Wechselspannung beliebiger Frequenz. Bei den in Gruppe IV angegebenen Fällen, in welchen die Übergangsschicht nicht zwischen einer metallischen und einer „Isolatorfläche" liegt, sondern zwischen zwei in bezug auf elektrische Eigenschaften gleichen bzw. verschiedenen „Isolatorflächen", muß die für die Einleitung der „elektrischen" Abdichtung notwendige Spannungsart je nach ihren elektrischen Eigenschaften gewählt werden, z. B. darf, wo nur eine der beiden durch die Übergangsschicht getrennten „Isolatorflächen" einigermaßen Oberflächenleitung besitzt, nur Wechselspannung (beliebiger Frequenz) verwendet werden, gleichgültig ob die andere ideal isolierend ist oder auch oberflächenleitend; ist hingegen eine solcher anhaftender „Isolatorflächen" halbleitend, so ist Gleichspannung oder Wechselspannung, aber nur niedriger Periodenzahl, zulässig, solange die durch die Übergangsschicht angrenzende „Isolatorfläche" ideal isoliert oder auch halbleitend ist; hat sie jedoch Oberflächenleitung, so kommt nur mehr Wechselspannung niedriger Frequenz (bis etwa 50 Perioden/Sekunde) in Betracht.

In allen Fällen ist zur Einleitung der „elektrischen Abdichtung" das Vorhandensein einer Gas- bzw. Feuchtigkeitsschicht in der Größenordnung 10^{-4} cm oder kleiner notwendig, die, wenn die Schliffflächen keine besondere Reinigungs- bzw. Trockenbehandlung erfahren haben, auf allen Flächen schon von Natur aus stets vorhanden ist. Sofort bei Anlegen der für die betreffende Schliffzusammenstellung geforderten Gleich- bzw. Wechselspannung tritt die elektrostatische Anziehung der Trennungsflächen auf, deren elektrostatische Kräfte bei der „elektrischen Abdichtung" die natürlichen Adhäsionskräfte bei der Schmiermitteldichtung ersetzen sollen. Diese durch die elektrische Spannung künstlich hervorgebrachten Anziehungskräfte führen bei Anwendung von Gleichspannung zu einer steten — und weil mit Verkleinerung der Übergangsschicht die Anziehungskraft steigt — stets wachsenden Aneinanderpressung der beiden Schliffflächen, was die schmiermittelfreie „elektrische Abdichtung" ausmacht. Bei Anwendung von Wechselspannung wechseln zweimal im

Takte der Periode Aneinanderpressungen mit Ruhepausen ab. Bei höheren Frequenzen schlechtweg sowie bei niederen Frequenzen der Wechselspannung, die auf eine Halbleiterschliffläche wirkt, kann es schon wegen der kurzen Dauer der Anziehungspausen zu keiner beträchtlichen durch die anfangs gewählte Spannung nicht mehr überbrückbaren Übergangsschicht bzw. Lockerung der Schliffflächen kommen; bei niedriger Frequenz und hochisolierender Schlifffläche setzen zwar die Ineinanderpressungen zweimal in der Periode auf „längere“ Zeit aus, während welcher aber die beiden Schliffflächen wegen der vorhergehenden starken Ineinanderpressung noch verklemmt bleiben, da keine Gegenkraft, sondern in den meisten Fällen noch der Außenatmosphärenüberdruck wirkt, so daß die in der nächsten $^1/_4$ Periode wieder anschwellende Spannung die noch vorhandene Übergangsschicht wieder überbrückt.

Was die Güte der „elektrischen Abdichtung“ anbetrifft, so hängt diese — gut eingeschliffene Trennungsflächen vorausgesetzt — von der Größe der elektrostatischen Anziehungskraft, also der Gegeneinanderpressung der Flächen ab. Da die elektrostatische Anziehungskraft nicht nur eine Funktion der Größe der Berührungsfläche (proportional f) und der Dicke der Übergangsschicht (proportional x^2), sondern auch der angelegten Spannung (proportional E^2) ist, so hat es der Experimentator in der Hand durch Erhöhung der Spannung quadratisch anwachsende Anziehungskräfte zwischen den Schliffflächen und somit größere Ineinanderpressungen und dadurch absolute Abdichtung zu erzielen. Denn bei geeignet starker Aneinanderpressung der beiden Schliffflächen ist die Dicke der Übergangsschicht bereits Null geworden und somit vollständige Abdichtung erzielt. Weitere Steigerung der angelegten Spannung ist also für den Abdichtungserfolg ganz überflüssig.

Eine Eigentümlichkeit der „elektrisch abgedichteten“ Hähne bzw. Schliffe, die im physikalischen Vorgang der „elektrischen Abdichtung“ begründet ist, ist ihre Selbstregulierung. Und zwar regulieren sich die „elektrisch abgedichteten“ Schliffe einerseits gegen zu starke Pressung (Sprengung des Schliffmaterials), andererseits gegen Lockerung (Undichtwerden) ganz automatisch. Da, wie bereits erwähnt, infolge der durch die elektrische Spannung eingeleiteten stetig wirkenden Anziehungskraft zwischen den Schliffflächen die anfänglich vorhandene Übergangsschicht an Dicke fortwährend abnimmt und dadurch wieder die elektrostatischen Anziehungskräfte vergrößert werden (P prop. $1/x^2$) und dieser Vorgang sich solange fortsetzt bis die Übergangsschicht Null geworden ist, worauf Spannungszusammenbruch eintritt und die Anziehungskraft sofort aussetzt, so kann es niemals zu allzu starken überflüssigen Ineinanderpressungen kommen, welche durch Auslösung von Spannungen zu einer Verziehung bzw. Sprengung der Schliffmaterialien führen können. Andererseits reguliert sich das „elektrisch abgedichtete“ Schliffsystem von selbst gegen eine in dem Zustande der Null gewordenen Übergangsschicht eintretende Lockerung und somit gegen ein Undichtwerden, indem sofort, wenn eine Übergangsschicht auch nur von kleinsten Dimensionen entstanden ist, die diesen geringen Übergangsschichtdicken entsprechenden gewaltigen Anziehungskräfte auftreten, welche die Übergangsschicht Null augenblicklich wiederherstellen und die Abdichtung weiterhin sichern.

Dieser große Vorteil der Selbstregulierung „elektrisch abgedichteter“ Hahn- bzw. Schliffsysteme macht eine Wartung derselben vollkommen überflüssig. Die Drehung der Hähne und Schliffe geschieht einfach durch geringes Nachlassen der angelegten Spannung, bis die Drehung ohne Beschädigung des Schliffes bereits erfolgen kann.

Es bleibt nur noch ein Spezialfall zur Erörterung, nämlich der der Temperaturerhöhung im Bereiche „elektrisch abgedichteter“ Schliffsysteme, deren eine Schlifffläche Glas ist. Da die bei Zimmertemperatur geringe Leitfähigkeit durch gewöhnliches Glas mit steigender Temperatur außerordentlich stark zunimmt, und sich dabei sowohl für Gleichspannung als auch für Wechselspannung niedriger Periodenzahl ein starkes Anwachsen der Anziehungskräfte ergeben hat[1]), so wird bei Temperaturerhöhung des Schliffsystems infolge erhöhter Glasleitfähigkeit die durch die Anziehung bewirkte Ineinanderpressung der beiden Schliffflächen und somit die „elektrische Abdichtung“ nur noch vergrößert. Also bewirkt die Temperaturerhöhung hier keine Lockerung, sondern eine verstärkte Ineinanderpressung der Schliffflächen.

Auch bei Temperaturerniedrigung bis zu sehr tiefen Temperaturen können mit Hähnen und Schliffen aus geeigneten Materialien durch „elektrische Abdichtung“ vorzügliche von der Temperatur unabhängige Abdichtungserfolge erzielt werden, während die anderen Abdichtungsarten wegen Gefrierens der Schmiermittel (bzw. des Quecksilbers) bereits versagen.

Gegenüber der im Kapitel 1 bereits angeführten „thermischen“ Abdichtung durch geeignete Wahl zweier Schliffmaterialien mit verschiedenem Ausdehnungskoeffizienten, welche im kalten bzw. (warmen Zustande) locker sitzen,

1) H. Schering und R. Schmidt, l. c. S. 26.



im heißen (bzw. kalten) Zustande infolge Verklemmung durch Wärmeausdehnung (bzw. Kältezusammenziehung) fest passen, hat die „elektrische“ Abdichtungsart für höhere (bzw. niedrigere) Schlifftemperaturen den ausgesprochenen Vorteil, daß sie nicht wie die thermische Ausdehnung nur bei einer bestimmten hohen (bzw. tiefen) Temperatur abdichtet, bei niedrigen (bzw. höheren) Temperaturen aber nicht, sondern, daß sie durch bestimmte Regulierung der elektrischen Spannungsart und Spannungshöhe auch bei niedriger (bzw. höherer) Temperatur und stetigem Anwachsen (bzw. Abfallen) derselben bis zu hohen (bzw. tiefen) Temperaturen stets gleich dicht erhalten werden kann.

Da sich die in einer „elektrisch abdichtbaren“ Schliffzusammenstellung befindliche Glasschliffläche bei erhöhter Temperatur in bezug auf ihre elektrische Leitfähigkeit wie eine Halbleiterschlifffläche zu verhalten beginnt, so geschieht der Betrieb solcher Schliffzusammenstellungen bei höheren Temperaturen auch ausschließlich mit Gleichspannung bzw. Wechselspannung niedriger Frequenz.

Die Wärmeausdehnung (bzw. Kältezusammenziehung) tangiert den Vorgang der „elektrischen Abdichtung“ gar nicht, denn der Fall besserer Verklemmung durch die Wärmeausdehnung (bzw. Kältezusammenziehung) ändert an der Dichtigkeit der „elektrisch abdichtbaren“ Schliffzusammenstellung nichts, der Fall schlechterer Verklemmung wird aber durch die wirkenden elektrostatischen Anziehungskräfte augenblicklich kompensiert.

3. Einige praktische Hahn- bzw. Schliffzusammenstellungen, deren Ausführung und Handhabung.

Im folgenden seien drei Beispiele (Fig. 3 bis 5) für praktisch vorkommende und notwendige Fälle von Hahn- bzw. Schliffzusammenstellungen, die sich in keiner anderen Weise zufriedenstellend abdichten lassen, als durch „elektrische“ Abdichtung in bezug auf Anordnung, Dimensionierung, Betriebsbedingungen und erzielte Leistung angeführt.

Als die wichtigsten Umstände für die Notwendigkeit „elektrisch abdichten“ zu müssen, gelten die notwendige Vermeidung von Fetten und Quecksilber als Dichtungsmittel (Fig. 4) und die erforderliche hohe Erhitzbarkeit von Hähnen bzw. Schliffen mit 2 verschiedenen Schliffmaterialien (Fig. 3 und 5).

Das erste Beispiel (Fig. 3) stellt einen Fall dar, bei welchem ein aus hocherhitzbarem Material (z. B. Quarz oder Hartglas) gefertigter hocherhitzter Rezipient durch einen Hahn auf gleicher Temperatur von der übrigen angeschlossenen Vakuumapparatur zeitweilig abgeschlossen werden kann. Da die übrige Vakuumapparatur aus gewöhnlichem Geräteglas hergestellt ist, so wird das Quarz- oder Hartglasrohr hinter dem Hahn an das Geräteglas der Vakuumapparatur durch eine Schliffverbindung angeschlossen. Rezipient und Hahn sollen in einem Thermostaten auf höherer Temperatur gehalten werden, durch dessen Wände auf mechanischem bzw. magnetischem Weg Rezipient und Hahn betätigt werden können. Der Hahn H kann in einem solchen Fall nur „elektrisch abgedichtet“ werden. Da sein Mantel aus Quarz oder Hartglas besteht, also aus einem idealen Isolator, so ist zur Ergänzung der Anordnung für „elektrische Abdichtung“ ein Metallkern und eine Metallbelegung erforderlich. Als Metallkern wird ein gut passender Stahlschliff mit isolierender

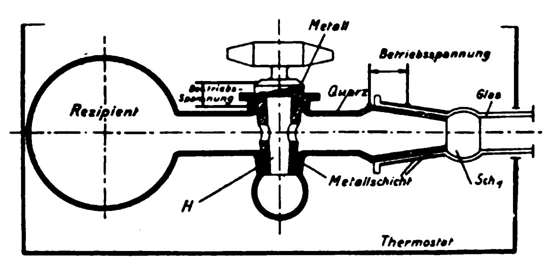


Fig. 3.

Handhabe und als metallische Belegung eine mittels Wasserglas aufgezogene Aluminiumfolie — beide mit elektrischen Anschlüssen — gewählt. Als Betriebsspannung wird Gleich- oder Wechselspannung beliebiger Frequenz herangezogen, die an die elektrischen Anschlüsse angeschaltet werden. Da sich auch die Schliffverbindung zwischen dem Quarz- oder Hartglasrohr und dem gewöhnlichen Glasrohransatz der Vakuumapparatur sehr gut „elektrisch abdichten“ läßt, wenn man auch noch den Schliff in den Thermostaten einbaut, da sich erhitztes Glas wie ein Halbleiter verhält, so werden sowohl der Quarzkern als auch der Glasmantel dieses Schliffes an ihren Außenflächen mit Metallschichten versehen, und zwar der Kern — als Schliffinnenfläche — mit einer soliden aufgespritzten oder aufgegossenen Metallschicht, der Mantel — als Schliffaußenfläche — mit einer aufgezogenen Metallfolie. Da es sich bei diesem Schliff um eine Fläche aus warmem Glas, also einem Halbleitermaterial handelt, so kann als Betriebsspannung für seine „elektrische Abdichtung“ Gleichspannung oder Wechselspannung niedriger Periodenzahl verwendet werden.

Das zweite Beispiel (Fig. 4) stellt einen Metallrezipienten (z. B. ein Röntgenspektroskopierrohr) dar, der unter Vermeidung von Quecksilberdichtung an das (ohne Quecksilber arbeitende) Vakuumpumpensystem (z. B. Molekularpumpe) mit Glasansatz angeschlossen werden soll. Da eine zeitweilige Drehung des Rezipienten erforderlich ist, so kann auch in diesem Fall überhaupt nur ein Verbindungsschliff mit „elektrischer Abdichtung" in Betracht kommen. Den

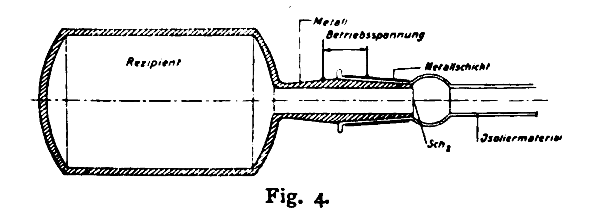


Fig. 4.

Schliffkern des Schliffes Sch_2 bildet der Metallfortsatz des Metallrezipienten, die Schliffmantelfläche ist Glas, welche an ihrer Außenseite mit einer Metallschicht (aufgezogene Aluminiumfolie) bekleidet ist. Da jedes Glas, das längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung war, oberflächenleitend geworden ist, so eignen sich als Betriebsspannung dieser „elektrisch" abzudichtenden Schliffzusammenstellung, die bei gewöhnlicher Temperatur funktionieren soll, nur Wechselspannung, doch beliebiger Frequenz.

Das dritte Beispiel (Fig. 5) bringt einen in der physikalisch-chemischen Vakuumtechnik sehr häufig vorkommenden Fall, eines Vakuumofens

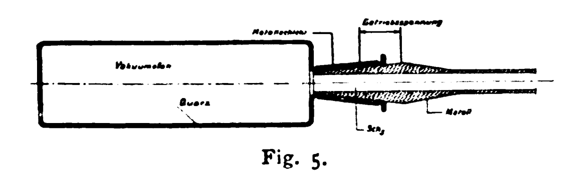


Fig. 5.

aus hocherhitzbarem „Isoliermaterial" (z. B. aus einem Halbleiter), der durch einen Schliff Sch_3 an eine Metallvakuumpumpe (z. B. eine rotierente Gaede-Quecksilberpumpe) angesetzt werden soll. Da es sich um einen Schliff handelt, der, weil er sich ganz in der Nähe des Vakuumofens befindet, sehr heiß wird, so ist — wenn man von komplizierten wassergekühlten Schliffanordnungen absieht — eine „elektrisch abdichtbare" Schliffzusammenstellung die einzig mögliche. Der metallische Pumpenansatz bildet gleich den Schliffkern, der Schliffmantel besteht aus dem „Isoliermaterial" des Vakuumofens und die zweite Metallfläche wird durch aufgezogene Aluminiumfolie auf den Schliffmantel hergestellt. Die Betriebsspannung dieses „elektrisch abdichtbaren" Schliffes ist je nach den elektrischen Eigenschaften desselben Gleich- oder Wechselspannung beliebiger oder niedriger Frequenz (siehe Tabelle).

Die erforderliche Höhe der angelegten Spannung und die notwendige Dimensionierung der „elektrisch abdichtbaren" Hähne bzw. Schliffe nach Art der in den Beispielen (Fig. 3 bis 5) angegebenen muß je nach der verlangten Leistung bezüglich der Gegeneinanderpressung der beiden Schliffflächen bestimmt werden, und zwar nach der im vorigen Abschnitt diskutierten Formel

$$[P] = \left(\frac{E}{x}\right)^2 f A, \quad \text{wobei} \quad A = \frac{0{,}1415 \cdot 10^{-8}}{\pi}$$

ist, wenn die Dimensionen in Zentimeter, die Spannung in Volt und die Kraft in Grammgewicht gemessen werden. Da man praktisch aber, was die Abmessungen anbelangt, doch bei der Größe der gewöhnlichen Vakuum- bzw. Hochvakuumhähne bleiben muß, so ist man für die Regulierung der Anziehungskräfte zwischen den Schliffflächen bloß auf die Spannung angewiesen, was aber viel ausgiebiger ist, da sich dieselbe quadratisch auswirkt.

Als Dimensionen für einen Vakuumhahn bzw. -schliff sind für die nachfolgende Berechnung folgende Abmessungen der Kegelmantelschlifffläche zugrunde gelegt:

$$2R = 3 \text{ cm}$$
$$2r = 2{,}5 \text{ cm}$$
$$s = 6 \text{ cm},$$

was eine Fläche von

$$f = 52 \text{ cm}^2$$

ergibt.

Wird noch die Übergangsschicht minimal zu

$$x = 5{,}10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm}$$

angenommen, so erhält man:

für eine Spannung $E = 100$ Volt
eine Kraft $P_{100} = 1000$ g

und allgemein

für eine Spannung $E = 100\,n$ Volt,
eine Kraft $P_{100\,n} = n^2$ kg.

Wie aus diesen Ergebnissen zu ersehen ist, werden bereits bei einigen Hundert Volt elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den Schliffflächen erzielt, welche die Einleitung vollständiger Schliffabdichtung verbürgen.

Zum Vergleich mit diesen durch die „elektrische Abdichtung" erzielten Leistungen sollen im folgenden einige Stahl-Spiralfedern in den für Vakuumhähne üblichen Abmessungen in bezug auf zulässige Belastung (Tragfähigkeit) und entsprechende Durchbiegung berechnet wer-

den. Gewöhnlich werden gewundene Drehungsfedern und zwar zylindrische Schraubenfedern mit kreisförmigem Querschnitt verwendet, für welche die zulässige Tragfähigkeit

$$P = \frac{\pi d^3 k_d}{16 r} = 0{,}1963 \frac{d^3}{r} k_d$$

und die entsprechende Durchbiegung

$$f = \frac{4 \pi n r^2}{d} \cdot \frac{k_d}{G}$$

ist, wobei d die Drahtdicke, r der mittlere Halbmesser des Federquerschnittes, n die Anzahl der Windungen, k_d[1]) die zulässige Spannung für die Drehung in kg/cm und G[1]) das Gleitmaß bedeutet. Berechnet man P und f für bei Vakuumhähnen bzw. -schliffen maximal dimensionierte Maße von Stahl-Spiralfedern wie

$$2r = 0{,}3 \text{ cm}$$
$$d = 5{,}10^{-2} \text{ cm}$$
$$n = 70 \text{ cm},$$

so ergibt sich für die Tragfähigkeit P ein mittlerer Wert von

$$P = 0{,}20 \text{ kg}$$

und für die entsprechende Durchbiegung f ein mittlerer Wert von

$$f = 0{,}55 \text{ cm}.$$

Wie man sieht, ist also die Tragfähigkeit maximal dimensionierter Stahlfedern für Vakuumhähne, von denen zwei an einem Hahn sitzen, nicht sehr groß und kann unter keinen Umständen mehr vergrößert werden; im Gegenteil, bei höheren Temperaturen verringern sich diese Werte noch. Auch ist die Herstellung von mehreren an den Hahn- bzw. Schliffteilen angeschmolzenen Glashäckchen für die Stahlfedern besonders bei größeren Schliffen und für Beanspruchung bei höheren Temperaturen vom glastechnischen Gesichtspunkt aus keine leichte Sache mehr. Außerdem haben mit „Federn abgedichtete" Hähne bzw. Schliffe noch den unverkennbaren Nachteil, im Zustande der Abdichtung überhaupt nicht drehbar zu sein.

Auch gegenüber diesen schwerfälligen „Federdichtungen" ist also die „elektrische Abdichtung" nicht nur wegen ihrer eleganten Handhabung und ihrer jederzeitigen Dreh- und Reguliermöglichkeit, sondern vor allem wegen ihrer unbegrenzten Leistungsfähigkeit weit überlegen.

Die „elektrisch gedichteten" Hahn- und Schliffzusammenstellungen sind aber nicht nur bei Vakuumapparaten, wo (bei den meisten Hahnformen) noch der Außenatmosphärendruck nachhilft, sondern auch bei Überdruckapparaturen, wo dem jeweilig wirkenden Überdruck überlegene Gegenkräfte wirksam gemacht werden müssen, gegenüber anders gedichteten, nicht drehbaren und in bezug auf Gegeneinanderpressung beider Schliffflächen nicht regulierbaren Schliffsystemen weit im Vorteil: Bei den Überdruckapparaturen können für bestimmte Grenzdrucke konstruierte Hähne und Schliffe irgendwelcher Art nur bis zum zulässigen Grenzdruck benützt werden, wobei sie jedoch bei den verschiedenen Drucken verschieden gut abdichten, wogegen sich bei „elektrisch abgedichteten" Hahn- und Schliffzusammenstellungen durch Regulierung (evtl. Selbstregulierung durch Relais) für jeden Überdruck gleiche Abdichtung erzielen läßt.

Ebenso wie die Hahn- und Schliffzusammenstellungen läßt sich auch für Pumpenteller-Rezipienten-Zusammenstellungen das Prinzip der „elektrischen" Abdichtung anwenden. Hier handelt es sich einfach um ebene Anordnung der Schliffflächen und zwar um eine Kreisringfläche. Für viele Demonstrations- und Versuchszwecke in Physik und Chemie, wo die Vermeidung jeder Schmiermittel- sowie Quecksilberdichtung unerläßlich ist, wird eine Abdichtung zwischen Rezipienten und Pumpenteller nur durch Ersatz der Adhäsionskräfte durch elektrostatische Anziehungskräfte ermöglicht.

4. Schluß.

In den „elektrisch abdichtbaren" Hahn- bzw. Schliffkombinationen ist wieder ein wichtiges Hilfsmittel für Vakuum- bzw. Überdrucktechnik geschaffen, welchen der Gedanke zugrunde liegt, an Stelle der Nutzbarmachung der natürlichen molekularen Anziehungskräfte der Adhäsion für die Abdichtung (Schmiermitteldichtung) die künstlichen elektrischen Anziehungskräfte (Coulombschen Kräfte) im Sinne des Johnsen-Rahbek-Phänomens als Dichtungsfaktor fungieren zu lassen.

5. Inhalt.

Es wird ein schmiermittelfreier, ohne Quecksilber und Öl gedichteter „elektrisch gedichteter" Vakuumhahn (bzw. Schliff) in verschiedenen Ausführungsformen beschrieben, der darauf beruht, daß an Stelle der Nutzbarmachung der natürlichen molekularen Kräfte der Adhäsion bei der Schmiermitteldichtung die künstlichen elektrischen Anziehungskräfte (Coulombschen Kräfte) im Sinne des Johnsen-Rahbek-Phänomens als Dichtungsfaktor fungieren. Die Schliffflächen von Mantel und Kern des Hahnes oder Schliffes bzw. darauf aufgebrachte (aufge-

1) Nach der „Hütte" liegt k_d für ruhende Belastung und Flußstahl zwischen den Werten 900—1440 und G hat für Federstahl den Wert 850,000.

spritzte, oxydierte, aufgeklebte usw. Fremdmaterialschichten bilden Plattenpaar und „Isoliermaterial"-Zwischenschicht. Als noch erforderliche Übergangsschicht ist entweder die natürlicherweise auf den Schliffmaterialien haftende Gas- bzw. Feuchtigkeitshaut oder das zwischen den Unebenheiten der beiden Schliffflächen eingeschlossene feuchte Gas (Schichtdicke $= 10^{-4}$ cm, Widerstand $= 10^8\,\Omega$). Je nach den für Sonderzwecke erwünschten Materialkombinationen geeigneten elektrischen Verhaltens wird das gewaltige elektrische Spannungsgefälle an der äußerst dünnen Übergangsschicht zwischen den beiden Schliffflächen durch Gleich- oder Wechselstrom niedriger Periodenzahl von 110 bis 220 Volt oder durch hochfrequente Ströme höherer Spannung hergestellt. Der Vorgang der „elektrischen Abdichtung", der durch das auf die Gas- bzw. Feuchtigkeitsübergangsschicht einwirkende elektrostatische Feld eingeleitet wird, erfolgt derart, daß die durch die auftretenden gewaltigen elektrostatischen Anziehungskräfte einsetzende starke Ineinanderpressung beider Schliffflächen die Übergangsschicht stetig verkleinert und somit Anziehungskräfte und Ineinanderpressung stetig vergrößert werden bis zur vollständigen Abdichtung die Übergangsschicht die Dicke Null erreicht hat. Der „elektrisch gedichtete" Vakuumhahn (bzw. Schliff) reguliert sich einerseits gegen zu starke Gegeneinanderpressung (Sprengung des Schliffmaterials), andererseits gegen Lockerung (Undichtwerden) ganz automatisch, denn einerseits wird die das elektrische Feld aufrechterhaltende Übergangsschicht durch die immer größer werdende stetige Ineinanderpressung der Schliffflächen bis auf Null reduziert, so daß der in diesem Zustand erfolgende Spannungszusammenbruch die anziehenden Kräfte und damit weitere aber unnötig starke Gegeneinanderpressung aufhebt, andererseits wird jede in diesem Zustande eintretende Lockerung durch die damit auftretende Übergangsschicht und damit durch die einsetzenden Anziehungskräfte sofort aufgehoben. Derartige Hähne und Schliffe aus verschiedenartigsten Materialzusammenstellungen sind besonders bei höheren und sehr tiefen Temperaturen den geschmierten bzw. Quecksilber- und Öl-gedichteten an Sauberkeit und Dichtigkeit überlegen.

Wien, III. physikalisches Institut der Universität, Juli 1926.

(Eingegangen 2. August 1926.)

Über Umkehrpunkte in der Photophorese.

Von Satyendra Ray.

§ 1. Photophorese und Lichtdruck. Photophorese ist der Name für das Phänomen der Wirkungen des Lichtes auf frei in Gasen suspendierte Teilchen. Als Prof. Ehrenhaft in Wien als erster mit isolierten ultramikroskopischen Teilchen in seinem Kondensator arbeitete, erwartete er, daß seine Anordnung den besten Beweis für die Existenz des Lichtdrucks liefern würde. Die Entdeckung der negativen Photophorese erschütterte jäh den Begriff des Lichtdrucks. Das Suchen nach den Umkehrpunkten in der Photophorese ist durch die Ansicht diktiert, daß die klassische Vorstellung, der Lichtdruck sei immer notwendigerweise positiv, einer Verteidigung bedarf. Der periodische Wechsel vom „Lichtdruck" zum „Lichtzug" mit wachsendem Atomgewicht der Elemente, der experimentell von Prof. Ehrenhaft gefunden wurde, verlangt in der Tat eine Revision unseres Begriffs vom Lichtdruck.

Die Radiometertheorie der Photophorese behandelt das Phänomen der negativen Photophorese als einen unreinen Effekt. Wir sollten bedenken, daß wir damit auch das Phänomen der positiven Photophorese, als ein a fortiori unreines Phänomen übergehen. Die klassischen Versuche von Lebedew und Nichols und Hull erlangen zweifelhafte Geltung und das Suchen nach dem wirklichen Strahlungsdruck wird zur Notwendigkeit.

Mein Freund und Mitarbeiter Dr. Joseph Mattauch hat in Wien zwei systematische Reihen von Versuchen angestellt, um diesen Umkehrpunkt zu erhalten, an dem der unechte „negative Lichtdruck" verschwinden und der positive, durch die Theorie angezeigte Lichtdruck erreicht werden sollte. Beide Versuchsreihen zur Auffindung des Umkehrpunktes schlugen aber fehl.

§ 2. Umkehrung mit der Größe. In den ersten, in den Wiener Sitzungsberichten, **129**, 1920 veröffentlichten Versuchsreihen wurden *Se*-Teilchen verschiedener Durchmesser untersucht. Es wurde gefunden, daß die positive photophoretische Kraft mit dem Teilchenradius kleiner wird und es schien, daß negative Photophorese bei einer Selenmodifikation gefunden wurde, für die Teilchen größer als eine bestimmte Größenordnung nicht leicht erhalten werden konnten. Jedoch war eine deutliche Scheidung der Größen vorhanden, unterhalb deren die positive Art und oberhalb deren die negative Art nicht gefunden werden konnte. Eine sehr sorgfältige und mühsame Arbeit

wurde ausgeführt, um zu sehen, ob der Charakter des photophoretischen Effektes nicht eine Funktion des Teilchenradius ist und ob es nicht ganz unnötig wäre, die Existenz zweier deutlich verschiedener Modifikationen des Elements zu postulieren. Fig. 1a ist aus der Abhandlung Dr. Mattauchs reproduziert, wobei

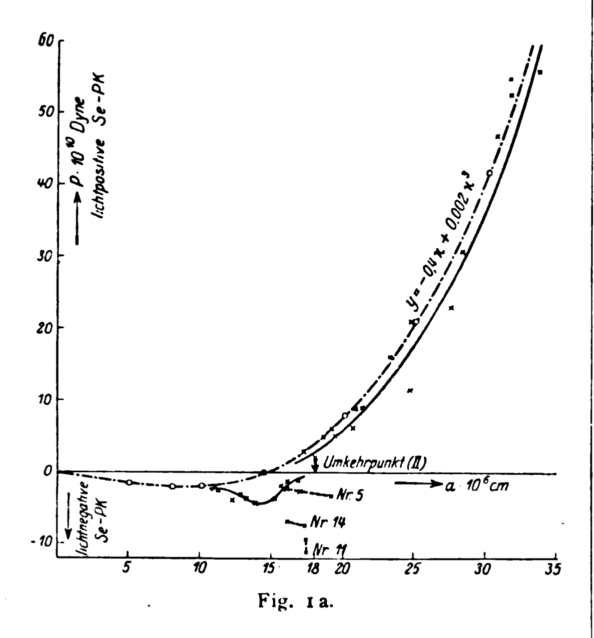


Fig. 1a.

die negative Seite in derselben Skala wie die positive gezeichnet ist und die y-Achse in die Lage $x = 0$ verschoben ist. Dr. Mattauch bemerkt: „Man sieht deutlich bei $a = 18{,}10^{-6}$ cm eine Scheidung beider Kategorien und in der Umgebung dieser Grenzstelle die früher erwähnten Unstimmigkeiten". Es ist jedoch nicht

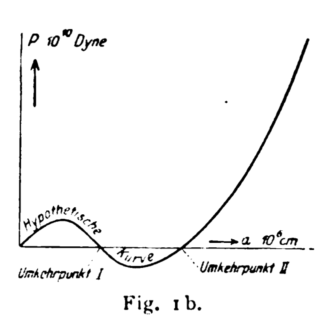


Fig. 1b.

klar, ob die Bilder der positiven Modifikation und die der negativen eine stetige Kurve bilden. Die negative Modifikation, wenn wir die Teilchen Nr. 5, 11 und 14 einbeziehen, scheint ebenso eine Parabel oder eine kubische Kurve ganz unterhalb der x-Achse zu bilden, wie die von Dr. Mattauch nach Elimination dieser drei Teilchen gezeichnete Kurve. Wenn man zur Beweisführung die Bestimmung eines Umkehrpunktes bei $a = 18{,}10^{-6}$ cm annimmt, so muß daran erinnert werden, daß der Übergang bei diesem Umkehrpunkte vom lichtpositiven zum lichtnegativen Charakter geschieht und nicht umgekehrt. Wir sind noch im Gebiete des unreinen Effektes. Was wir brauchen, ist die zweite Umkehrung vom Negativen zum Positiven, die durch einen Nullwert ansteigt zu einem Maximum, von dem ab die Kurve ständig bis zum Anfangspunkt sinkt. Die Natur der gesuchten Kurve ist in Fig. 1b angedeutet. Diese zweite Umkehrung ist nicht gefunden worden. Um Dr. Mattauch wieder anzuführen: „Tatsächlich haben jene Pk der Kategorie I, deren Photophorese mit der Zeit abnimmt und die schließlich in lichtnegative übergehen, Radien an der unteren Grenze der lichtpositiven Pk." In den „Unregelmäßigkeiten" nahe dem Umkehrpunkte, wo sich bei demselben Teilchen der Charakter der photophoretischen Kraft in der falschen Richtung ändert — d. i. vom scheinbar reinen positiven Effekt in einen unreinen negativen — war offenbar der scheinbar reine Effekt unreiner.

Die Kurve, die die Änderung der photophoretischen Kraft mit dem Radius darstellt, sollte vom Anfangspunkt ausgehen und nach Passieren eines positiven Maximums durch einen Umkehrpunkt nach der negativen Seite gehen, wo sie nach Passieren eines Minimums durch einen zweiten Umkehrpunkt bis zu unendlich großen Werten von y ansteigen sollte. Die stetige von Dr. Mattauch gezeichnete Kurve läuft in der Tat in dieser Weise, nur ist leider die ganze Kurve unter die x-Achse verschoben, so daß das Maximum zwischen dem Anfangspunkt und dem ersten Umkehrpunkt unterhalb der x-Achse liegt.

§ 3. Umkehrung mit dem Druck. In den zweiten von Dr. Mattauch unternommenen Versuchsreihen erfolgte das Suchen nach dem Umkehrpunkt durch Variation des Druckes des das Teilchen umgebenden Gases. Der Verfasser war Dr. Mattauch beim Errichten der Apparatur für diese Versuche behilflich und war fünf Monate lang bei den Beobachtungen und bei der Durchführung des Versuches zugegen. Die Umkehrung von der negativen Photophorese zur positiven wurde durch Wegpumpen des das Teilchen umgebenden Gases zu erreichen gesucht, das das Entstehen des unreinen, lichtnegativen Effekts verursacht. Zu diesem Zwecke wurden bloß schwach photophoretische Teilchen der negativen Modifikation, vom Radius annähernd gleich dem Werte des vermuteten Umkehrpunktes $a = 18{,}10^{-6}$ cm verwendet. Die Teilchen wurden zunächst nach ihrer Farbe ausge-

wählt. Erst dann wurde die Fallzeit bestimmt. Die ausgewählten Teilchen zerfielen nach ihrer Fallzeit in zwei Gruppen. Eine Fallzeit entsprach dem bereits erwähnten Umkehrpunkt. Nur Pk. dieser Fallzeit wurden weiter untersucht. In den Versuchen haben wir uns also bemüht zwei Bedingungen der Umkehrung womöglich zu befriedigen.

Daß zwei Teilchen derselben Farbe verschiedene Fallzeiten besitzen können, ist an und für sich interessant. Es kann gewiß sein, daß wir bei der Zerstreuung des Lichtes durch Teilchen zweier verschiedener Radien denselben Effekt bekommen. Es kann aber auch möglich sein, daß die Größen der Teilchen dieselben sind und damit auch die Beugung des Lichtes dieselbe, daß aber eines von ihnen eine adsorbierte Gasschicht an seiner Oberfläche besitzt,

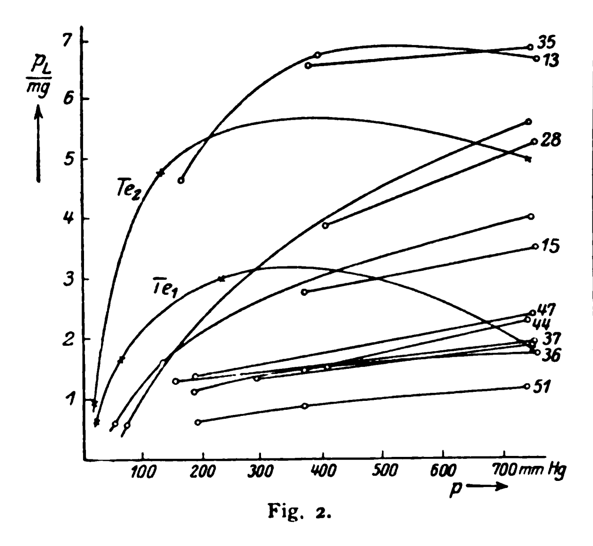


Fig. 2.

welche seinen, für die Bewegung im reibenden Medium wirksamen Durchmesser ändert. Oder es können beide solche adsorbierte Schichten von verschiedener Dicke haben. Eine solche Gasschicht wurde von Dr. Halpern postuliert und auf sie wird hier wieder verwiesen werden.

Ein Vakuum von 4 mm *Hg* wurde erreicht, während der Charakter der photophoretischen Kraft sich qualitativ von einem negativen zu einem positiven Werte nicht änderte. Die Anwesenheit von lichtnegativen Teilchen wurde natürlich gleich beim Beginn unserer Arbeit festgestellt. Von den 14 in der Fig. 2 angegebenen Kurven wurden 9 von Dr. Mattauch und mir gemeinsam gemessen. (Die Zahlen in der Figur bedeuten die Protokollnummern der Probekörper.) Bei bloß zwei *Se*-Pk. wurde die Evakuierung bis unterhalb 100 mm *Hg* getrieben mittels der raschen, seitdem entwickelten Methode Dr. Mattauchs, welche ihm gestattet, in wenigen Minuten Vakua zu erreichen, deren Herstellung früher Stunden erforderte. Zwei von den 14 Kurven sind Tellur-Pk. mit dem wir im Herbste 1921 nicht gearbeitet haben.

Auch hier konnte die Umkehrung nicht gefunden werden. Im Falle des *Se* nimmt, mit Ausnahme eines Teilchens, der Wert von *P* ständig mit dem Drucke ab. Die Neigung der Kurven ist konstant. Im Falle des *Te* steigt zunächst die photophoretische Kraft mit der Abnahme des Druckes an und dann nimmt sie ab. Auch die Ordinaten der beiden Kurven stehen nahezu im Verhältnisse 2 : 1 zueinander. Die Kurven sind gleichartig. Die Resultate scheinen aber die Schlüsse Dr. Mattauchs keineswegs zu beweisen: „In dem Gebiete höherer Drucke sollte die Laski-Zernersche Theorie (Druckunabhängigkeit) und bei tieferen Drucken die Rubinowiczsche Theorie (lineare Abnahme mit dem Druck) gelten", außer daß wirklich das Teilchen im ersten Falle anfangs unter einem Druck von einigen Atmosphären ist, oder das wir das von Dr. Mattauch gezeichnete Kurvenelement, das dem Gebiete „tiefere Drucke" genannt, entspricht, als eine Gerade betrachten, wofür es genommen werden kann.

§ 4. Die Theorie des Autors. Der Verfasser schlug eine einfache Theorie der Photophorese auf dem „Indischen Kongreß der Wissenschaften" in Nagpur im Jahre 1919 vor. In seiner Arbeit „Neue Versuche zur Photophorese" übergeht Dr. Mattauch diese Theorie infolge der Vermutung Epsteins, „daß ein Lichtzug mit den elektromagnetischen Gleichungen nicht vereinbar ist". Tatsächlich wurde die Abhandlung des Autors „Über die ebene Welle im isotropen Dielektrikum", die auf dem Indischen Kongreß der Wissenschaften in Nagpur vorgetragen und teilweise im Physical Review veröffentlicht wurde, eben zu dem Zwecke geschrieben, um manche Schwierigkeiten in der theoretischen Behandlung der elektromagnetischen Wellen hervorzuheben.

Der Verfasser erkannte nämlich die Möglichkeit eines dauernden negativen Effekts in der Maxwellschen Theorie und forschte danach, wie der durch die Theorie angezeigte Lichtzug experimentell zu verifizieren wäre, als er eine Notiz Lawsons über die Ehrenhaftschen Arbeiten in der „Nature" bemerkte. Da Lawson darlegte, daß eine angemessene Theorie der Photophorese nicht existiere, wurde die Abhandlung dem Indischen Kongreß der Wissenschaften als Theorie der Photophorese vorgelegt.

Die Theorie verlangt zwei Effekte: 1. die Existenz von dauernden Effekten in der Richtung

der Fortpflanzung des Lichtes (welches in der Tat durch die Ansicht unterstützt wird, daß die X-Strahlen Impulse sind längs der elektrischen Kraftröhren, die einem Elektron anhaften) und 2. die Existenz einer elektrischen Dichte im Äther und in der gewöhnlichen Materie.

Daß die Materie neutral ist, ist ein wissenschaftliches Dogma, für welches nur geringe theoretische und experimentelle Stützen vorhanden sind. Es ist dasselbe Dogma, daß die einfachen Erscheinungen der Kataphorese, des Kontaktpotentials, der Adsorption usw. für unaufgeklärt und geheimnisvoll hielt. In seiner Arbeit im Phys. Rev. bemerkte der Autor, daß Broughall auf theoretischem Wege nachwies, daß die Atome nicht neutral sind. Das Resultat ist in dieser Form nicht von Broughall selbst angegeben, obgleich der Leser sieht, daß die Summe der negativen Ladungen der Elektronen der Ladung des Kernes nicht gleich war. Dasselbe Resultat wurde von J. J. Thomson in seinem neueren Buche „Das Elektron in der Chemie" angegeben. Daß die Theorie der Kataphorese von Helmholtz hinfällig wird, wenn man den kolloidalen Lösungen eine elektrische Volumdichte abspricht, wurde vom Autor in einem Vortrage in Wien im Anschluß an seine Theorie gezeigt und im Anhang zu seiner Abhandlung „Eine Quantenbeziehung usw." erwähnt[1]).

Die negative Photophorese wurde damals vom Autor in Analogie zu dem Aufsteigen eines Wasserstoffballons unter der Anziehung der Erde erklärt durch verschiedenartige Wirkung der stetigen elektrischen Kraft des Lichtes in seiner Fortpflanzungsrichtung einerseits auf den Körper und andererseits auf das Medium, in dem der Körper suspendiert war. Es erscheint interessant, diese Theorie durch Versuche zu überprüfen, die unter dem Gesichtspunkte gemacht wurden, die Radiometertheorien der Photophorese zu bestätigen.

§ 5. Lichtdruck oder Lichtzug. Wir wollen das Problem der Änderung der photophoretischen Kraft mit dem Radius untersuchen. Wir bemerken hier, daß, wenn das Resultat Yu-Chen-Yangs, nämlich die Konstanz von e/a, sich als richtig erweist, e proportional a ist und die Pa-Kurve der Fig. 1 von Dr. Mattauch auch eine (Pe)-Kurve in einer anderen Skala darstellt. Innerhalb der Genauigkeitsgrenzen des Versuches ist die Beziehung in erster Annäherung linear. Dies stimmt mit den Versuchen Yu-Chen-Yangs überein und bekräftigt die Theorie des Autors. Dies ist ein interessanter Beitrag der Arbeit Yu-Chen-Yangs zur Theorie der Photophorese. (Bevor der Autor diese Arbeit kannte, erwartete er, daß e proportional der Masse m sein wird, so daß die lineare Änderung ein Rätsel war. e würde m proportional sein, wenn die Halpernsche Gasschicht nicht vorhanden wäre.)

Für die zweite Näherung werden wir in Betracht ziehen, was wir „Auftriebseffekt" nennen wollen. Wir wollen die photophoretische Kraft als Kraft für die Ladungseinheit definieren und nennen sie P_0. Wir wollen auch annehmen, daß der Pk. die „Sättigungsladung" von Yu-Chen-Yang erreicht hat. Wenn V das unter der Wirkung von γ-Strahlen erreichbare Endpotential ist, so ist die Ladung auf dem Pk. Va. Wenn ϱ die elektriche Dichte des den Pk. umgebenden Gases ist, so ist die durch den Pk. verdrängte Ladung $\frac{4}{3}\pi\varrho a^3$. Die resultierende für den „Auftriebseffekt" korrigierte Kraft ist demnach:

$$P_0(Va - \tfrac{4}{3}\pi\varrho P a^3) = P, \tag{1}$$

wobei P das ist, was wir aus Mangel einer Theorie der Photophorese die photophoretische Kraft zu nennen uns gewöhnt haben. Dies ist eine Gleichung von der Form:

$$x = Ax - Bx^3. \tag{2}$$

Mit $A = -0{,}4$ und $B = -0{,}002$ ist eine Kurve in Fig. 1a gezeichnet, die sowohl für den lichtpositiven, wie für den lichtnegativen Teil paßt und wie sie auch Dr. Mattauch ganz schön gezeichnet hat. Die experimentelle Kurve verläuft periodisch oberhalb und unterhalb der theoretischen, vielleicht einer periodischen Änderung der Dichte entsprechend, hervorgerufen durch die Änderung der Oberflächenspannung.

Das Wichtige ist hier, daß sowohl B, wie auch A negativ ist. Die physikalische Bedeutung davon ist, daß der wirkliche Effekt auf die Teilchen ein Zug und nicht ein Druck ist. Die Lichtquelle zieht sowohl den Pk. als auch die ihn umgebenden N_2-Moleküle an, auf die Substanz des Pk. ist jedoch dieser Zug schwächer, so daß ein scheinbarer Strahlungsdruck resultiert. In Wirklichkeit ist die Lichtwirkung auf Selen kein Druck, sondern ein Zug.

§ 6. Sogenannte verdampfende Pk. In diesem Zusammenhange wollen wir darauf hinweisen, daß Dr. Mattauch in § 3 („Weiße lichtnegative Se Pk.") seiner Abhandlung *Wiener Sitzungsberichte* 129, 1920 Versuche erörtert, die er für Beobachtungen von Fallzeiten und von photophoretischen Kräften verdampfender Se-Teilchen hält. Diese Versuche scheinen jedoch mit seinen eigenen Beobachtungen, die er statistisch in Fig. 1 wiedergegeben hat, nicht übereinzustimmen. Nach seiner Fig. 12, l. c. besitzt

1) Zeitschr. f. Phys. 8, 112, 1921.

die photophoretische Kraft ein Maximum bei einem Radius $26{,}10^{-6}$ cm, während sie in Fig. 1 (unserer Numerierung) von Dr. Mattauch selbst gezeichnet, gleich Null ist für $a = 18{,}10^{-6}$ cm. Der Nullwert für „verdampfende Teilchen" ist nicht einmal bei $a = 60{,}10^{-6}$ cm erreicht! Wahrscheinlich wurde dieses Phänomen falsch interpretiert.

Dr. Mattauch findet, daß die Fallzeit linear mit der Zeit abnimmt, und nimmt an, daß die Pk verdampfen. Das muß aber nicht notwendigerweise die Ursache dieser Erscheinung sein.

Da

$$v_f = \mathrm{mg} : B = \mathrm{mg} \cdot \frac{1}{6\pi\mu a}\left(1 + A\frac{l}{a}\right), \quad (3)$$

kann v_f sowohl infolge der Zunahme des Radius, wie auch infolge der Abnahme der Masse m abnehmen. Dr. Mattauch gibt als sich gut bewährendes Gesetz der Verdampfung an: „Die lineare Abnahme der Fallzeiten bedeutet offenbar ein Verdampfen in der Weise, daß die Oberfläche des Pk. ungefähr proportional mit der Zeit abnimmt." Wahrscheinlich ist aber eine andere Erklärung die richtige. Nun gilt

$$\frac{dv_f}{dt} = \text{konst.};$$

folglich: $$\frac{d}{dt}\left(\frac{2\,g\varrho'}{9\,\mu}a^2 + \frac{2\,g\varrho'}{9\,\mu}aAl\right) = \text{konst.}$$

oder $$\frac{da}{dt} = \frac{k}{a + \frac{A}{2}\cdot\frac{l}{a}},$$

wo k eine Konstante ist.

Es kann sein, daß die Masse des Pk. praktisch konstant bleibt, während der Radius, der für den Widerstand des Mediums maßgebend ist (sog. hydrodynamischer Radius), entsprechend der Adsorption der Halpernschen Gasschicht wächst. Gleichung (3) würde dann der Grad des Wachstums der Gasschicht mit der Zeit angeben. Auf diese Weise könnte nicht nur eine Vereinbarung zwischen den Resultaten der Fig. 1 unserer Numerierung und Fig. 12 (Mattauch S. 888, l. c.), erzielt werden, sondern auch eine mögliche Erklärung für die Tatsache, daß Teilchen derselben Farbe verschiedene Fallzeiten haben, wie früher erwähnt wurde.

Wenn wir eine größere elektrische Dichte ϱ_a für die adsorbierte Schicht annehmen, als für das Medium ϱ_m und wenn wir ϱ_a als annähernd gleichförmig für die ganze Schicht betrachten (während sie in Wirklichkeit wahrscheinlich mit der Höhe über der Oberfläche des Pk. exponentiell sich ändert), würde unsere (Pa) Kurve von der Form sein:

$$P_0\left[Va + \frac{4\pi}{3}\varrho_a(r^3 - a^3) - \frac{4\pi}{3}r^3\varrho_m\right] = P$$

oder

$$y = -A - B\lambda^3. \quad (4)$$

Wenn in der Fig. 12 von Dr. Mattauchs Abhandlung das Oberste mit dem Untersten vertauscht würde, sowie auch die Zeiten verkehrt gezeichnet würden, erhielten wir eine Kurve, die dieser Gleichung in hohem Maße befriedigte. Wir kehren sie seitlich um, denn wir nehmen an, daß der Effekt in einer Zunahme des Radius und nicht in einer Abnahme besteht.

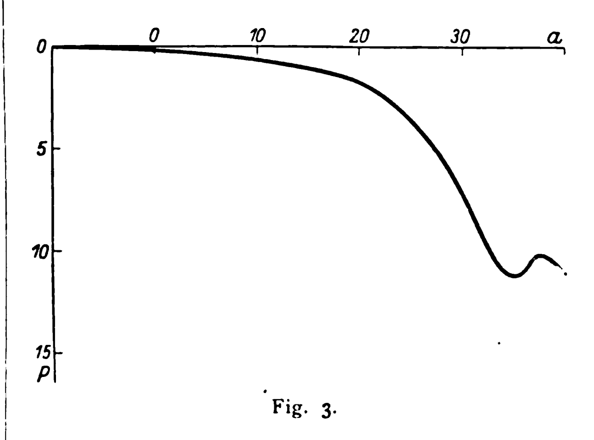


Fig. 3.

Eine Aufklärung der Diskrepanz zwischen Fig. 3 unserer Numerierung und Fig. 12 l. c. ist notwendig, insbesondere da wir in Fig. 12, l. c., ein einzelnes Teilchen haben, dessen Radius nach Dr. Mattauchs Ansicht ständig abnimmt. Es sollte demnach die ganze Kurve der Fig. 1 kontinuierlich durchlaufen, was jedoch nicht der Fall ist. Wenn die von Dr. Mattauch gegebene Deutung richtig wäre, so würde der Umkehrpunkt für den Pk. Nr. 19, für den eine große Zahl von Beobachtungen aufgenommen ist, den er in Fig. 1 sucht, in unendliche Entfernung rechts von seiner Kurve rücken. Bevor die Grenzwerte von y in Gleichung (4) erreicht werden, haben wir wahrscheinlich eine periodische Änderung der Dichte der adsorbierten Schicht vor uns, die den „Haken", mit dem die Kurven in Fig. 12 enden, erklären mag. Die von Dr. Mattauch angegebene (v, τ) Kurve für dasselbe Teilchen unterstützt diese Ansicht.

§ 7. Umkehrung mit der Änderung des Druckes. Wir wollen nun den Umkehrpunkt in Abhängigkeit von der Änderung des Druckes untersuchen. Die elektrische Dichte ϱ in Gleichung (1) ist mit dem Druck veränderlich, und zwar umgekehrt proportional p, während a in erster Näherung konstant bleibt.

Unsere Gleichung ist dann:

$$P_0\left(Va - \frac{4}{3}\pi\frac{k}{p}a^3\right) = P. \qquad (5)$$

Dies ergibt folgende Kurve:

$$y = A - \frac{B}{x} \qquad (6)$$

für unser (P, p) Diagramm. Gleichung (6) ist eine rechtwinkelige Hyperbel mit den Asymptoten $x = 0$ und $Y = A$. Für Selen scheint dies erfüllt zu sein, mit Ausnahme eines einzigen unter zwölf Teilchen. Eine Ursache dieser Abweichung wurde in einer vorläufigen Mitteilung angedeutet. Man könnte nun glauben, daß nach der Theorie des Autors ein Umkehrpunkt bei $p = \frac{4\pi k}{3V}a^2$ vorhanden sein sollte. Es muß jedoch daran erinnert werden, daß alle unsere Gleichungen bloß erste Näherungen vorstellen. Falls es, wie durch die Versuche über die Änderung von P mit a gezeigt, erwiesen ist, daß sogar die positive Modifikation in Wirklichkeit negativ ist, wird der Fehler in unserem Ausdruck für die Auftriebskorrektion es verhindern, daß eine positive photophoretische Kraft erhalten wird. Als der Autor dieses nach seinen gemeinsam mit Dr. Mattauch ausgeführten Versuchen über die Änderung der photophoretischen Kraft mit dem Druck Wien verließ, ersuchte er seine Freunde, ihn telegraphisch zu verständigen, sobald eine Umkehrung experimentell erhalten wurde, da dann seine Theorie widerlegt sein würde. Eine Nachricht über eine solche Umkehrung traf jedoch in den letzten vier Jahren nicht bei ihm ein.

§ 8. Eine vom Autor gesuchte Umkehrung. Der Autor hat, wie er glaubt, loyal und ehrlich 5 Monate lang Dr. Mattauch geholfen, die Radiometertheorie der Photophorese womöglich zu bestätigen und seine eigene zu widerlegen. Die Theorie des Autors bestand die Prüfung durch das Experiment in diesen 5 Monaten und in den darauf folgenden 4 Jahren. Es ist jetzt vielleicht an der Zeit, daß einige entscheidende Versuche (experimenta crucis) gemacht werden, um zwischen den radiometrischen und nicht radiometrischen Theorien zu entscheiden, anstatt über die ersteren im Namen der Maxwellschen Theorien hinwegzugehen.

In einer Abhandlung, noch nicht veröffentlicht, wurde die Photophorese in Flüssigkeiten untersucht. Für die „Umkehrung" sind Emulsionen besonders geeignet. Nach der Theorie des Autors sollten die Emulsionen „Wasser in Öl" und „Öl in Wasser" offenbar eine Umkehrung geben. Die Versuche ergaben zwar eine beträchtliche Differenz in den Größen der Geschwindigkeiten, aber keine wirkliche Umkehrung. Die Emulsion „Wasser in Öl" war sehr unstabil und wie Prof. A. W. Porter gezeigt hat, hatten wir zur Konstitution dieser Emulsion kein Vertrauen. Gleichwohl sollten im Hinblick auf diesen Gedanken und mit mehr bestimmten technischen Kenntnissen solcher umgekehrter Emulsionen Untersuchungen über die photophoretische Umkehrung angestellt werden.

Die Abhandlung über Photophorese in Flüssigkeiten wurde vom Autor zu einer Zeit geschrieben, als seine Anordnung von J. J. Hedges für einen Versuch verwendet wurde, durch den die Formel Prof. Porters überprüft werden sollte. Diese Formel stellt die Änderung der Anzahl suspendierter Teilchen mit der Tiefe in einer kolloidalen dar. In dem Berichte über diese Versuche in Trans. Faraday Soc. XVIII, Okt. 1922, ist folgendes angegeben: „Um Konvektionseffekte zu verhindern, wurde der Lichtstrahl durch eine Wasserkammer hindurch geschickt. Eine Blende ermöglichte es, daß das Licht die Beobachtungskammer nur während der Zeit passierte, die erforderlich war, um die Teilchen zu zählen." Der Autor dieses verwendete in seinen Versuchen über Photophorese in Flüssigkeiten eine 10 cm lange Wasserkammer, Hedges dagegen eine zweimal so lange ohne den „Konvektionseffekt", — der parallel zur Richtung des einfallenden Lichtes war, ob nun der Strahl horizontal oder vertikal die Kammer passierte — in irgendeiner Weise zu verkleinern. Infolge dieser photophoretischen Bewegung wurde an der gelungenen Durchführung der Versuche gezweifelt, so daß die Blende angebracht wurde. Die Beobachtungen Hedges ergaben:

y	0,023	0,033	0,043	0,063	0,083	0,103	0,123	0,143
Anzahl der Zählungen	20	20	20	20	40	20	20	40
Gesamtzahl der gezählten Pk.	4	9	15	30	72	40	41	82
Zahl für eine Zählung	0,20	0,45	0,75	1,50	1,825	2,00	2,05	2,05
$n \times 10^{-6}$	0,95	2,14	3,61	7,14	8,69	9,52	9,76	9,76

Da die Zahl der gezählten Teilchen pro Zählung von 0,2 bis 2,05 variierte, war es erforderlich, die Zählung in einem kleinen Bruchteil einer Sekunde durchzuführen und Photophorese dadurch zu vermeiden, daß man das Licht nur während dieses Bruchteiles einer Sekunde die Zählkammer passieren ließ.

Tatsächlich war die durch mechanische

Zerstäubung in destilliertem Wasser hergestellte Gummigutt-Suspension von Hedges, ein reinerer Stoff, als die chemisch erzeugte Schwefelsuspension, die vom Autor selbst verwendet wurde. Da sie frei von Adsorptionseffekten war, lieferte sie ein besseres Bild des photophoretischen Effekts als die Schwefelsuspension. Wenn trotzdem der Effekt als „Konvektion" zu vernachlässigen ist, müssen auch die Versuche in Wien als Konvektionseffekte vernachlässigt werden. Denn der Unterschied im Verhalten der Suspensionen „fester Körper im Gas", „fester Körper in Flüssigkeit" und „Flüssigkeit in Flüssigkeit" ergibt sich bloß aus den Differenzen der Werte für die Viskosität der Medien. Identische Erscheinungen, die sich voneinander bloß durch den Grad der Deutlichkeit des Effektes unterscheiden, sind zu erwarten.

Die Abhandlung über „Photophorese in Flüssigkeiten" besteht genau so, wie sie vom Autor ursprünglich geschrieben wurde. Dem Autor wurde von Professor A. W. Porter vorgeschlagen, eine Übersetzung der Abhandlung nach Deutschland zwecks Veröffentlichung zu senden. Er sah jedoch davon ab, da er infolge der damals unerklärlichen, gleich großen Geschwindigkeit von Teilchen verschiedener Größe den Einwand seines Freundes Prof. Dr. Harihar Parmesh Waran aus Madras, der damals ebenfalls bei Prof. A. W. Porter in London arbeitete, nicht widerlegen konnte, daß nämlich der Effekt nicht „Photophorese", sondern bloß eine „Wärmeströmung" sei. Die neuesten Versuche von Yu-Chen-Yang ermöglichen es dem Autor, diesen Einwand zu widerlegen[1]).

§ 9. Voraussage einer Umkehrung. Ich will schließen mit dem Hinweis auf einen entscheidenden Versuch, der ohne Schwierigkeit in Wien oder Zürich ausgeführt werden kann. Bis jetzt suchte Dr. Mattauch die Umkehrung vom Lichtnegativen zum Lichtpositiven. Falls jedoch Selen wesentlich lichtnegativ ist, müßte eine Umkehrung der großen lichtpositiven Teilchen beim Auspumpen der umgebenden N-Atmosphäre eintreten. Wenn meine Freunde in Wien (oder Zürich) mit der halben Begeisterung, mit der sie die Radiometertheorien überprüfen, meine Theorie vom Jahre 1919 auf dem angedeuteten Wege überprüfen wollten, wäre ich ihnen zu großem Danke verpflichtet.

1) Siehe Ann. d. Phys. **77**, 99, 1925; auch Zeitschr. f. Phys. **33**, 232, 1925.

Lucknow in Indien, Universität, 21. Juli 1925.

(Eingegangen 7. Juni 1926.)

Über den durch die Hess'sche Höhenstrahlung bedingten Ionisations- und Leitfähigkeitszustand der höheren Luftschichten.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz. Nr. 48.)

Von H. Benndorf.

Die Kenntnis des Ionisations- und Leitfähigkeitszustandes der höheren Luftschichten ist nicht nur für die Theorie des elektrischen Feldes der Erde, sondern auch für das Verständnis der Ausbreitung elektrischer Wellen von grundlegender Bedeutung. Es soll in folgendem der Versuch gemacht werden, den Einfluß der Hess'schen Höhenstrahlung auf den Leitfähigkeitszustand der Atmosphäre zu untersuchen.

Als Ionisatoren der höheren Luftschichten kommen nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse folgende Strahlungen in Betracht:

1. Das Ultraviolett des Sonnenlichtes.
2. Von der Sonne ausgehende Korpuskularstrahlen.
3. Die Hess'sche Höhenstrahlung.

Theoretische Berechnungen über die Wirkung des Sonnenlichtes und der Korpuskularstrahlen der Sonne auf die Ionisation der Atmosphäre sind neuerdings von Swann[1]) und Elias[2]) durchgeführt worden, während sich mit dem Einfluß der Höhenstrahlung noch niemand beschäftigt zu haben scheint, offenbar deshalb, weil er als unbedeutend angesehen wurde.

Die Frage, ob die Höhenstrahlung für sich allein imstande ist, einen erheblichen Grad der Leitfähigkeit der höheren Luftschichten hervorzurufen, ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil sie der einzige Ionisator ist, von dem wir mit einiger Sicherheit wissen, daß er Tag und Nacht in gleicher Stärke wirkt. Während die ultraviolette Sonnenstrahlung für die Nachtionisierung überhaupt nicht in Frage kommt, ist dies für eine Korpuskularstrahlung der Sonne zunächst höchst zweifelhaft. Elias nimmt zwar an, daß durch das Magnetfeld der Erde die Korpuskularstrahlen auch auf die Nachtseite der Erde gelenkt werden und dort eine starke Ionisation erzeugen. Aber abgesehen davon, daß wir noch sehr wenig Sicheres über diese Strahlung und besonders ihre magnetische Ablenkbarkeit wissen, ist es von vornherein sehr unwahrscheinlich, daß sie einigermaßen gleichmäßig verteilt in die Atmosphäre eintritt; und dies müßte man doch annehmen, um die aus der Ausbreitung elektrischer Wellen zu erschließende

1) Terr. Magn. **21**, 1, 1916.
2) Jahrb. f. drahtlos. Tel. **27**, 66, 1926.



starke Ionisation der Atmosphäre auch während der Nacht erklären zu können.

Wie sich im Folgenden zeigen wird, läßt sich der durch die Höhenstrahlung bedingte Ionisations- und Leitfähigkeitszustand der Atmosphäre mit einer für solche Fragen überraschend großen Sicherheit angeben, da die Berechnung auf wenigen, aber ziemlich gesicherten Annahmen beruht. Besonders wichtig ist es, daß man eine verläßliche untere Grenze für die Leitfähigkeit erhält.

Der Ionisationszustand, gemessen durch die Anzahl n der Ionen im cm^3 hängt nur ab von der Ionisierungsstärke q und der Wiedervereinigungskonstante α, da die Anlagerung der Ionen an Kerne als ionenvernichtender Faktor in den höheren Luftschichten eine zu vernachlässigende Rolle spielen dürfte. Im stationären Zustand ist die Ionenzahl durch die Gleichung gegeben $q = \alpha n^2$ oder

$$n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}}. \qquad (1)$$

Die Leitfähigkeit Λ der Luft hingegen hängt außer von der Ionenzahl auch noch von der Beweglichkeit k' der positiven und k'' der negativen Ionen ab. Es ist:

$$\Lambda = n(k' + k'')\varepsilon = \varepsilon \sqrt{\frac{q}{\alpha}}(k' + k''), \qquad (2)$$

wobei ε das Elementarquantum bedeutet; alle Größen sollen im elektrostatischen Maß gemessen werden.

Eine Änderung der Ionenzahl und der Leitfähigkeit tritt mit zunehmender Höhe in der Atmosphäre ein, weil die Größen q, α, k', k'' sich mit der Dichte der Luft und mit der Temperatur ändern. Der Temperatureinfluß ist übrigens so gering, daß er für die Zwecke dieser Untersuchung vernachlässigt werden kann. Da man die Dichte der Luft für die Höhen, die für uns von Interesse sind, also Höhen bis etwa 120 km genügend genau berechnen kann, genügt es, die Abhängigkeit der Größen q, α, k', k'' von der Luftdichte, oder wie man gewöhnlich zu sagen pflegt, vom Drucke zu kennen, um Ionisierung und Leitfähigkeit für die verschiedenen Höhen angeben zu können.

1. Abhängigkeit der Ionisierung von der Luftdichte.

Die Ionisierungsstärke q ist einerseits proportional der Anzahl der in der Volumeinheit vorhandenen Molekeln, also auch der Dichte ϱ und andererseits der Intensität der Strahlung J. Diese Intensität denken wir uns in einem relativen Maß, z. B. durch die Anzahl der Ionen gemessen, die die Höhenstrahlung in einer Sekunde in einem geschlossenen, mit Luft von bestimmter Dichte gefüllten Gefäß erzeugt. Wir können daher setzen:

$$q = \beta \frac{\varrho}{\varrho_0} J. \qquad (3)$$

Der Index o soll im Folgenden die Werte der Größen im Meeresniveau kennzeichnen. Wir können daher auch schreiben:

$$q_0 = \beta J_0. \qquad (4)$$

Die Wiedervereinigungskonstante wächst, wie experimentell nachgewiesen und theoretisch begründet ist, proportional mit der Dichte, solange die Dichte die Normaldichte nicht stark übersteigt. Man kann daher setzen:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{\varrho}{\varrho_0}. \qquad (5)$$

Es ergibt sich somit aus 3, 5 und 1

$$n = \sqrt{\frac{\beta J}{\alpha_0}} \qquad (6)$$

und

$$\frac{n}{n_0} = \sqrt{\frac{J}{J_0}}. \qquad (7)$$

Um nun das Verhältnis J/J_0 berechnen zu können, nehmen wir an, daß für die Absorption der Höhenstrahlung das gewöhnliche Absorptionsgesetz gültig ist, daß also $dJ = \mu J dz$, wo μ der der Dichte proportionale Absorptionskoeffizient ist; wir können daher auch $\mu = \gamma\varrho$ setzen, wenn γ den „Massenabsorptionskoeffizienten" bezeichnet. Nach Einführung von γ ergibt sich:

$$\frac{dJ}{J} = \frac{\gamma}{g} \cdot \varrho g dz \qquad (8)$$

und da die Abnahme des Luftdruckes mit der Höhe z über der Erde $-dp = \varrho g dz$ ist, wenn g die Schwerebeschleunigung bezeichnet, so ergibt sich somit $\frac{dJ}{J} = -\frac{\gamma}{g} dp$ und integriert:

$$\frac{J}{J_0} = e^{\frac{\gamma}{g}(p_0 - p)} \qquad (9)$$

und

$$\frac{n}{n_0} = e^{\frac{\gamma}{2g}(p_0 - p)}. \qquad (10)$$

Aus dieser Formel sieht man, daß die Ionisierung durch die Höhenstrahlung zuerst rasch zunimmt, dann aber bald mit abnehmendem Druck einem konstanten Endwert zustrebt. Die Zahlenwerte, die sich für diesen Endwert ergeben, hängen natürlich stark von dem Werte ab, den man für den Massenabsorptionskoeffizienten annimmt. Da sich aus den Beobachtungen ein gewisser Spielraum für diesen Wert ergibt,

sollen die Zahlenrechnungen im Folgenden mit einer oberen und unteren Grenze dieses Wertes durchgeführt werden.

2. Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Luftdichte.

Experimentell ist festgestellt, daß für die Beweglichkeit der positiven Ionen das Gesetz gilt $k'\varrho = \text{const}$ und es ist aus theoretischen Überlegungen anzunehmen, daß dieses Gesetz gültig bleibt bis zu den geringsten Dichten. Bei den negativen Ionen gilt dieses Gesetz wie Kovarik[1]) u. a. gezeigt haben in Luft nur bis zu einer Dichte von etwa $3{,}4 \times 10^{-4}$ gr/cm³, was bei einer Temperatur von 0° C etwa dem Druck von 200 mm entspricht; unterhalb dieser Dichte wächst das Produkt $k''\varrho$ sehr rasch an, wenn die Dichte abnimmt. Der Grund dieses abweichenden Verhaltens der negativen Ionen liegt darin, daß mit zunehmender Verdünnung sich immer ausgiebiger freie Elektronen an der Leitung beteiligen. Wir können daher drei Gebiete unterscheiden. Das erste Gebiet ist dadurch gekennzeichnet, daß die negativen Elektrizitätsträger normale Ionen sind; in diesem Gebiet gilt die Beziehung $k''\varrho = \text{const}$. Im zweiten Gebiet sind die Elektrizitätsträger zum Teil normale Ionen, zum Teil Elektronen; in diesem Gebiet ist $k''\varrho = f(\varrho)$, wo $f(\varrho)$ eine Funktion ist, die mit abnehmendem ϱ stark anwächst. Im dritten Gebiet haben wir es nur mehr mit freien Elektronen zu tun; hier gilt wieder $k''\varrho = \text{const}$. Bei welcher Dichte das Gebiet 2 aufhört und Gebiet 3 beginnt, läßt sich gegenwärtig mangels experimenteller Daten nur sehr ungenau angeben. Es ist ja wohl kaum nötig, noch eigens hervorzuheben, daß diese Dreiteilung eines an sich einheitlichen Gebietes aus rein praktischen Gesichtspunkten erfolgt und daß die Festsetzung von Grenzen zwischen den einzelnen Gebieten nur als Approximation an die Wirklichkeit aufzufassen ist.

Entsprechend diesem Sachverhalt können wir nun ansetzen:

$$k' = k'_0 \frac{\varrho_0}{\varrho} \tag{11}$$

und

$$k'' = k''_0 \frac{\varrho_0}{\varrho} \psi(\varrho); \tag{12}$$

es bedeuten k'_0 und k''_0 die Beweglichkeiten der beiden Ionengattungen bei normaler Dichte und $\psi(\varrho)$ eine Funktion, deren Wert im ersten Gebiet gleich 1 ist, im zweiten Gebiet rasch ansteigt und im dritten Gebiet wieder konstant wird. Nach dieser Vorbereitung können wir nun die Leitfähigkeit als Funktion der Luftdichte darstellen.

Es muß hier bemerkt werden, daß die Annahme der Proportionalität von α mit der Dichte nur unter der Voraussetzung richtig ist, daß es sich immer um dieselbe Art von Ionen handelt. Wie eben auseinandergesetzt wurde, trifft diese Voraussetzung für das zweite und dritte Gebiet nicht zu, da in dem zweiten die negativen Elektrizitätsträger nur zum Teil normale Ionen, zum Teil Elektronen und im dritten Gebiet ausschließlich Elektronen sind. Wenn wir trotzdem die Beziehung 10 beibehalten, so geschieht das auf Grund der Erwägung, daß wir eine sichere untere Grenze brauchen; da nun wenigstens für die Gasarten der Atmosphäre wie aus der Theorie von J. J. Thomson[1]) her vorgeht, die Wiedervereinigungskonstante für positive Ionen und Elektronen kleiner ist als die Wiedervereinigungskonstante für positive und negative Ionen, erhalten wir nach Formel 10 für n sicher einen kleineren Wert als es der Wirklichkeit entspricht, so daß wir mit Recht sagen können, die wirkliche Ionisierung ist größer als die nach Formel 10 berechnete.

3. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Luftdichte.

Bilden wir aus 2 das Verhältnis Λ/Λ_0, so ergibt sich:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{n\,k' + k''}{n_0\,k'_0 + k''_0} \tag{13}$$

und unter Berücksichtigung von 10, 11, 12

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\varrho_0}{\varrho}\,\frac{k'_0 + k''_0\,\psi(\varrho)}{k'_0 + k''_0}\,e^{\frac{\gamma}{2g}(p_0 - p)}; \tag{14}$$

setzen wir noch

$$\xi\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right) = \frac{k'_0 + k''_0\,\psi(\varrho)}{k'_0 + k''_0} \tag{15}$$

und bezeichnen die Grenzwerte der Dichte zwischen 1. und 2. Gebiet mit dem Index 1 und die zwischen 2. und 3. Gebiet mit dem Index 2, so läßt sich über den Verlauf der Funktion $\xi\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)$ folgendes aussagen: Im Intervall $1 > \frac{\varrho}{\varrho_0} > \frac{\varrho_1}{\varrho_0}$ ist $\xi\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right) = 1$, im Intervall $\frac{\varrho_1}{\varrho_0} > \frac{\varrho}{\varrho_0} > \frac{\varrho_2}{\varrho_0}$ nimmt $\xi\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)$ rasch zu, um im dritten Intervall $\frac{\varrho_2}{\varrho_0} > \frac{\varrho}{\varrho_0} > 0$ den konstanten Wert $\xi\left(\frac{\varrho_2}{\varrho_0}\right)$ beizubehalten. Es ergibt sich somit

1) Phys. Rev. 30, 415, 1910.

1) Phil. Mag. 47, 337, 1924.

für A/A_0 der Ausdruck:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{\varrho_0}{\varrho}\,\xi\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right) e^{\frac{\gamma}{2g}(p_0 - p)}. \qquad (16)$$

4. Der Einfluß der Temperatur.

Sowohl α wie k ändern sich etwas mit der Temperatur bei konstanter Dichte und zwar wächst die Beweglichkeit mit steigender Temperatur, während die Wiedervereinigungskonstante abnimmt; da in der Stratosphäre die Temperatur konstant ist und es uns außerdem nur auf die Größenordnung ankommt, können wir den Temperatureinfluß mit Berechtigung vernachlässigen und legen den numerischen Rechnungen die konstante Stratosphärentemperatur $T = 219^0$ abs. zugrunde. Zwischen p und ϱ besteht dann die Beziehung $p = \varrho R T$ und $p_0 = \varrho_0 R T$. Wir können jetzt A/A_0 entweder als Funktion von p oder ϱ anschreiben:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{p_0}{p}\,\xi\left(\frac{p}{p_0}\right) e^{\frac{\gamma}{2g}(p_0 - p)} \qquad (17)$$

oder auch

$$\frac{A}{A_0} = \frac{\varrho_0}{\varrho}\,\xi\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right) e^{\frac{\gamma}{2g}RT(\varrho_0 - \varrho)}. \qquad (18)$$

5. Erste Näherung für A/A_0.

Wir wollen nun zunächst eine untere Grenze für die Leitfähigkeit der Atmosphäre in verschiedenen Höhen berechnen. Eine solche untere Grenze erhält man, wenn man in dem Ausdruck für A/A_0 $\xi = 1$ setzt. Die Werte des Luftdruckes und der Luftdichte für verschiedene Höhen lassen sich ausrechnen, wenn man bestimmte Annahmen über die Temperatur und die Zusammensetzung der Atmosphäre macht. Wir wollen für unsere Zwecke die Zahlen zugrunde legen, die S. Chapman[1]) und E. A. Milne berechnet haben, und zwar unter der Annahme, daß bis zu 12 km Höhe (Grenze der Troposphäre) die Zusammensetzung der Atmosphäre sich nicht ändert und von 12 km aufwärts, bei Vorhandensein von Wasserstoff, Diffusionsgleichgewicht herrscht. Die mittlere Temperatur der Troposphäre wird mit $T = 247^0$, die Temperatur der Stratosphäre mit $T = 219^0$ angenommen.

Die Werte von $p, q, n/n_0$ und die Näherungswerte von A/A_0 (bezeichnet durch $[A/A_0]$) sind aus Tabelle II zu ersehen, und zwar sind die Werte von n/n_0 und $[A/A_0]$ für zwei Grenzwerte des Massenabsorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung $\gamma = 2{,}26 \times 10^{-3}$ und $\gamma = 4{,}52 \times 10^{-3}$ cm²/g berechnet, welche etwa den Werten entsprechen,

1) Quart. Journ. 46, 357, 1920.

die W. Kolhörster[1]) in seiner Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden ermittelten Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung für Luft (Mittelwert $4{,}7 \times 10^{-3}$) und Wasser (Mittelwert $2{,}2 \times 10^{-3}$) als Absorber angibt. Man sieht aus der Tabelle II, daß in 100 km Höhe n/n_0 zwischen 3 und 10 liegt und die Leitfähigkeit mindestens das 10^6- bis 10^7 fache der Bodenleitfähigkeit betragen muß.

6. Berechnung von $\xi\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)$.

Im ersten Gebiet, das nach den Beweglichkeitsmessungen von Kovarik[2]) etwa bis $p = 200$ mm reicht, ist ξ gleich 1; dieser Fall ist in Abschnitt 5 bereits behandelt.

Den Wert von ξ im dritten Gebiet finden wir, indem wir für k'' den Wert der Beweglichkeit des Elektrons einsetzen. Es ist nach den üblichen Annahmen die Beweglichkeit k^* eines Elektrons zu setzen, $k^* = \frac{\varepsilon}{m} \cdot \frac{l^*}{v^*}$. (Die Größen, die sich auf das Elektron beziehen, sollen im Folgenden mit einem Stern versehen werden); dabei bezeichnet m die Masse des Elektrons, v^* seine thermische Geschwindigkeit, l^* seine mittlere Weglänge bei der Dichte ϱ. Da nun l^* gleich $l_0^* \frac{\varrho_0}{\varrho}$ ist, können wir schreiben:

$$k^* = \frac{\varepsilon}{m}\,\frac{l_0^*}{v^*} \cdot \frac{\varrho_0}{\varrho} = k_0^* \frac{\varrho_0}{\varrho}. \qquad (18)$$

Für ξ ergibt sich dann der Wert $\xi = \frac{k_0' + k_0^*}{k_0' + k_0''}$.

Zur numerischen Berechnung setzen wir der Einfachheit halber $k_0' = k_0'' = k_0 = 1.5$ cm²/V.sec $= 450$ cm²/Ves sec, etwa einer Temperatur von $T = 200^0$ entsprechend. l_0^* wird aus der Formel berechnet $l_0^* = \frac{1}{N \pi R^2}$, wobei $\pi R^2 = 7{,}6 \times 10^{-16}$ cm² der Wirkungsquerschnitt einer N_2 Molekel und N die Anzahl der Molekeln bei einem Druck von 760 mm und $T = 219^0$ in 1 cm³ ist; es ist $N = 2{,}7 \times 10^{19} \times \frac{273}{219}$ $= 3{,}36 \times 10^{19}$ cm^{-3}; daraus ergibt sich $l_0^* = 3{,}8 \times 10^{-5}$ cm. Die thermische Geschwindigkeit eines Elektrons bei 273^0 ist $1{,}12 \times 10^7$ cm/sec, daher bei 219^0

$$v^* = 1{,}12 \times 10^7 \sqrt{\frac{219}{273}} = 1{,}0 \times 10^7 \text{ cm/sec};$$

mit $\frac{\varepsilon}{m} = 5{,}3 \times 10^{17}$ Ces/g ergibt sich dann

1) Zeitschr. f. Phys. 36, 147, 1926.
2) Phys. Rev. 30, 413, 1910.

Tabelle I.

1. p in mm	8,8	16,0	34,0	51,8	77,0	97,8	125	160	215,3	316
2. ϱ_0/ϱ	86	47,5	22,3	14,6	9,7	7,8	6,1	4,7	3,5	2,4
3. $p\bar{k}''$	20,8	9,90	8,05	6,14	4,74	3,16	2,50	2,30	2,12	2,05
4. $p_0 k_0''$	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05
5. $\frac{p\bar{k}''-p_0k_0''}{p_0k_0''}=\frac{\varrho\bar{k}''-\varrho_0k_0''}{\varrho_0k_0''}$	9,3	3,85	2,93	1,98	1,12	(0,54)	(0,22)	(0,12)	(0,034	(0,00)
6. n^*/n experimentell	$2,1\cdot10^{-3}$	$8,6\cdot10^{-4}$	$6,6\cdot10^{-4}$	$4,4\cdot10^{-4}$	$2,5\cdot10^{-4}$	$(1,2\cdot10^{-4})$	$(5,0\cdot10^{-5})$	$(2,7\cdot10^{-5})$	$(7,6\cdot10^{-6})$	(0)
7. n^*/n berechnet	$2,2\cdot10^{-3}$	$12,3\cdot10^{-4}$	$5,8\cdot10^{-4}$	$3,8\cdot10^{-4}$	$2,5\cdot10^{-4}$	$2,0\cdot10^{-4}$	—	—	—	—

Tabelle II.

1. Höhe in km	0	9	12	20	40	60	80	100	120
2. Druck in Dyn/cm²	$1,014\cdot10^{6}$	$2,91\cdot10^{5}$	$1,92\cdot10^{5}$	$5,55\cdot10^{4}$	$2,58\cdot10^{3}$	$1,27\cdot10^{2}$	7,45	1,20	$7,07\cdot10^{-1}$
3. Druck in mm	760	218	144	41,6	1,93	0,095	0,0056	0,0009	0,0005
4. Dichte ϱ	$1,61\cdot10^{-3}$	$4,6\cdot10^{-4}$	$3,05\cdot10^{-4}$	$8,77\cdot10^{-5}$	$4,05\cdot10^{-6}$	$1,96\cdot10^{-7}$	$9,98\cdot10^{-9}$	$6,17\cdot10^{-10}$	$1,12\cdot10^{-10}$
5. ϱ_0/ϱ	1	3,5	5,3	$1,83\cdot10^{2}$	$3,93\cdot10^{2}$	$8,0\cdot10^{3}$	$1,36\cdot10^{5}$	$8,45\cdot10^{5}$	$1,14\cdot10^{6}$
6. n/n_0 für $\gamma=2,26\cdot10^{-3}$	1	2,3	2,6	3,0	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
7. n/n_0 für $\gamma=4,52\cdot10^{-3}$	1	5,3	6,6	9,1	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3
8. $[\Lambda/\Lambda^0]$ für $\gamma=2,26\cdot10^{-3}$	1,0	8,02	13,6	$5,51\cdot10$	$1,26\cdot10^{3}$	$2,56\cdot10^{4}$	$4,38\cdot10^{5}$	$2,72\cdot10^{6}$	$4,61\cdot10^{6}$
9. $[\Lambda/\Lambda_0]$ für $\gamma=4,52\cdot10^{-3}$	1,0	18,4	35,1	$1,66\cdot10^{2}$	$4,03\cdot10^{3}$	$8,22\cdot10^{4}$	$1,40\cdot10^{6}$	$8,73\cdot10^{6}$	$1,48\cdot10^{7}$
10. $\xi=1+5,7\cdot10^{-2}\cdot\frac{\varrho_0}{\varrho}$	1	1,2	1,3	2,1	$2,3\cdot10^{1}$	$4,6\cdot10^{2}$	$2,2\cdot10^{3}$	$2,2\cdot10^{3}$	$2,2\cdot10^{3}$
11. Λ/Λ_0 für $\gamma=2,26\cdot10^{-3}$	1,0	9,6	$1,8\cdot10^{1}$	$1,16\cdot10^{2}$	$2,9\cdot10^{4}$	$1,2\cdot10^{7}$	$9,6\cdot10^{8}$	$6,0\cdot10^{9}$	$1,0\cdot10^{10}$
12. Λ/Λ_0 für $\gamma=4,52\cdot10^{-3}$	1,0	$2,2\cdot10^{1}$	$4,6\cdot10^{1}$	$3,5\cdot10^{2}$	$9,4\cdot10^{4}$	$3,7\cdot10^{7}$	$3,1\cdot10^{9}$	$1,9\cdot10^{10}$	$3,3\cdot10^{10}$
13. Λ für $\Lambda_0=3\cdot10^{-4}$, $\gamma=2,26\cdot10^{-3}$ in sec⁻¹	$3,0\cdot10^{-4}$	$2,9\cdot10^{-3}$	$5,3\cdot10^{-3}$	$3,5\cdot10^{-2}$	8,8	$3,5\cdot10^{3}$	$2,9\cdot10^{5}$	$1,8\cdot10^{6}$	$3,0\cdot10^{6}$
14. Λ für $\Lambda_0=3\cdot10^{-4}$, $\gamma=4,52\cdot10^{-3}$ in sec⁻¹	$3,0\cdot10^{-4}$	$6,6\cdot10^{-3}$	$1,4\cdot10^{-2}$	$1,1\cdot10^{-1}$	$2,8\cdot10^{1}$	$1,2\cdot10^{4}$	$9,4\cdot10^{5}$	$5,8\cdot10^{6}$	$9,8\cdot10^{6}$

$k_0^* = 2,0 \times 10^6$ cm²/Ves sec. Da, wie man sieht, k_0 gegenüber k_0^* zu vernachlässigen ist, erhalten wir so im dritten Gebiet den Wert $\xi = \frac{k_0^*}{2k_0} = 2,2 \times 10^3$; mit diesem Wert sind die Zahlen der Zeilen 8 und 9 in Tabelle II zu multiplizieren, um den Wert von Λ/Λ_0 im Gebiet 3 zu erhalten. Es erübrigt nur mehr den Grenzwert der Dichte ϱ_2 zu ermitteln, bei dem das Gebiet 3 beginnt; dieser Wert wird sich bei Behandlung des Gebietes 2 ergeben.

Im Gebiet 2 haben wir es also mit einem Zustand des Gases zu tun, in dem neben normalen Ionen auch freie Elektronen auftreten. Es sei bei einer bestimmten Dichte n'' die Anzahl der negativen Ionen, n^* die Zahl der Elektronen; dann ergibt sich die mittlere Beweglichkeit $\bar{k}''$ der negativen Elektrizitätsträger aus der Gleichung:

$$n\bar{k}'' = n''k'' + n^*k^*, \tag{19}$$

wo

$$n = n'' + n^* \tag{20}$$

die Zahl der positiven Ionen angibt. Setzt man den Wert von n'' aus (20) in (19) ein, so ist:

$$\left.\begin{aligned} \bar{k}'' &= k'' + \frac{n^*}{n}(k^* - k'') = \\ &= \frac{\varrho_0}{\varrho}\left(k_0'' + \frac{n^*}{n}(k_0^* - k_0'')\right) = \frac{\varrho_0}{\varrho}\bar{k}_0'' \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

und daher mit Rücksicht auf (15)

$$\xi\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right) = \frac{k_0' + \bar{k}_0''}{k_0' + k_0''} = 1 + \frac{n^*}{n}\frac{k_0^* - k_0''}{k_0' + k_0''}; \tag{22}$$

es erübrigt also nur mehr n^*/n als Funktion von $\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)$ auszudrücken. Nach theoretischen Überlegungen, die ebenfalls von J. J. Thomson[1]) stammen, können wir im Gebiet 2 $\frac{n^*}{n}$ proportional $\frac{\varrho_0}{\varrho}$ setzen, also

$$\frac{n^*}{n} = C\frac{\varrho_0}{\varrho}; \tag{23}$$

zur Ermittlung der Konstante C wollen wir die Messungen von Kovarik verwenden.

Kovarik findet für Luft für $p\bar{k}''$ die Werte der Zeile 3 in Tabelle I; aus ihnen ergeben sich die Werte der Zeile 5. (Die eingeklammerten Werte sind, wie es in der Natur der Sache liegt nur sehr ungenau ermittelbar.)

Da aus Gleichung (21) folgt, daß

$$\frac{n^*}{n} = \frac{\varrho\bar{k}'' - \varrho_0 k_0''}{\varrho_0(k_0^* - k_0'')},$$

so erhalten wir $\frac{n^*}{n}$ durch Multiplikation der Werte

1) l. c.

von Zeile 5 in Tabelle I mit $\frac{k_0''}{k_0^* - k_0''}$; diese Werte von $\frac{n^*}{n}$, die sich aus den Messungen von Kovarik ergeben, sind in Zeile 6 der Tabelle I enthalten; aus ihnen ergibt sich durch

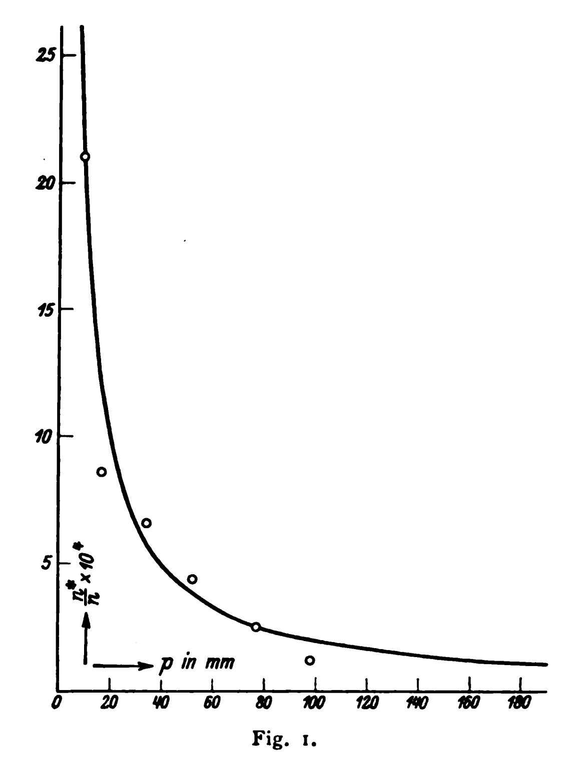


Fig. 1.

Multiplikation mit ϱ/ϱ_0 als Mittelwert die Konstante $C = 2{,}6 \cdot 10^{-5}$ und der Grenzwert der Dichte für das Gebiet 2 bestimmt sich aus der Bedingung

$$\frac{n^*}{n} = 1 = 2{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\varrho_0}{\varrho_2};$$

es wird $\varrho_2 = 4{,}2 \times 10^{-8}$ und der dieser Dichte entsprechende Druck $p_2 = 0.019$ mm.

Um zu zeigen, daß die Beziehung 23 genügend mit der Erfahrung stimmt, sind die Werte von n^*/n, nach der Gleichung

$$\frac{n^*}{n} = 2{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\varrho_0}{\varrho}$$

berechnet (Tabelle I, Zeile 7), und in Fig. 1 als Kurve eingetragen, während gleichzeitig die empirisch bestimmten Werte von Kovarik aus Zeile 6 von Tabelle I durch kleine Kreise bezeichnet sind. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man es in Anbetracht der Ungenauigkeit der Messungen nur erwarten kann.

Nun läßt sich auch unmittelbar der Wert von ξ im zweiten Gebiet angeben. Es folgt unter Einsetzung des Wertes von C aus (22) und (23) bei Vernachlässigung von k_0'' gegen k_0^* und unter Gleichsetzung von $k_0' = k_0'' = k_0$:

$$\left.\begin{aligned} \xi\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right) &= 1 + C\,\frac{k_0^*}{2k_0}\cdot\frac{\varrho_0}{\varrho} = \\ &= 1 + 5{,}7 \cdot 10^{-2}\,\frac{\varrho_0}{\varrho} \end{aligned}\right\}, \qquad (24)$$

wodurch wir also auch im zweiten Gebiet in der Lage sind Λ/Λ_0 auszurechnen. Die Werte von ξ sind in Tabelle II in Zeile 10 ausgerechnet.

7. Die Leitfähigkeit in verschiedenen Höhen.

Die Aufgabe, die wir uns gestellt haben, ist nunmehr gelöst. Durch Multiplikation der Zahlen der Reihe 10 mit denen der Reihe 8 und 9 erhalten wir die Werte von Λ/Λ_0 für verschiedene Höhen und schließlich die absoluten Werte der Leitfähigkeit, wenn wir einen Wert für Λ_0 annehmen. In Tabelle II ist für Λ_0 der Wert $3 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1} d. i. der Mittelwert der Leitfähigkeit auf den Ozeanen, der Berechnung zugrunde gelegt; dieser Wert wurde deshalb gewählt, weil über den Ozeanen die Hess'sche Höhenstrahlung der einzige Ionisator ist, der für die Ionisierung der Luft in den unteren Luftschichten in Betracht kommen

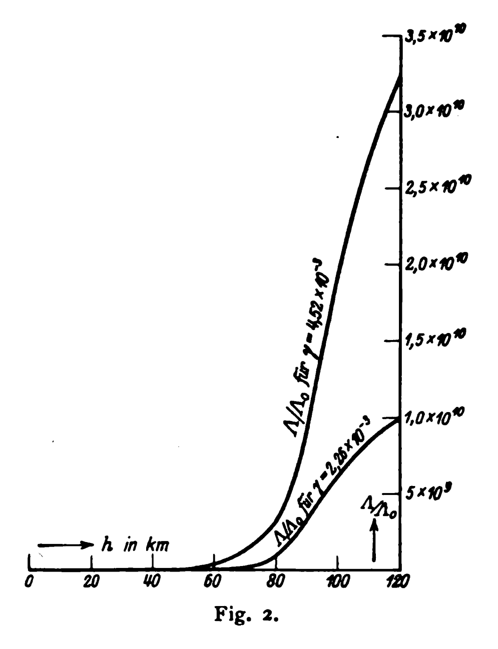


Fig. 2.

dürfte, da der Emanationsgehalt der Luft über dem Ozean ein verschwindend kleiner ist. Man sieht aus den Zahlen der Tabelle II und aus den Kurven der Fig. 2, daß infolge der Ionisation durch die Höhenstrahlung die Luft in 100 km Höhe rund 10^{10} mal besser leitet als

an der Erdoberfläche und daher bereits die Leitfähigkeit von trockenem Erdboden erreicht. Man sieht auch, daß zwischen 70 und 80 km, also in der Höhe der Heaviside-Schichte ein rapider Anstieg der Leitfähigkeit vorhanden ist. Die Zahlen der Reihe 13 in Tabelle II, die auf dem Absorptionskoeffizienten $2{,}26 \cdot 10^{-3}$ basiert sind, sind als eine untere Grenze anzusehen, da die angenommenen Ionenzahlen, wie in Abschnitt 2 auseinandergesetzt wurde, kleiner als in Wirklichkeit sind; dagegen dürften die Zahlen der Zeile 14, Tabelle II vielleicht etwas zu hoch sein. Da Kolhörster $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ gegenwärtig für den wahrscheinlichsten Wert des Absorptionskoeffizienten ansieht, ist es eine sehr erfreuliche Bestätigung der angestellten Überlegungen, daß der errechnete Wert von Λ in 9 km Höhe $29 \cdot 10^{-4}$ (Zeile 13) sehr gut mit den im Ballon in 9 km Höhe gemessenen Werten übereinstimmt, für die Wigand etwa $20 - 26 \cdot 10^{-4}$ ansetzt.

Den Hauptwert dieser Arbeit möchte ich aber darin erblicken, daß mir der Beweis erbracht zu sein scheint, daß die Hess'sche Höhenstrahlung als Nacht-Ionisationsquelle völlig ausreicht und daß dadurch die bisher gar nicht oder nur sehr unbefriedigend erklärte Ionisierung der Luft in der Nacht ihre Erklärung gefunden hat.

Überlegt man sich auf Grund welcher Voraussetzungen dies Resultat gewonnen worden ist, so sieht man, daß außer den theoretisch und experimentell recht gut begründeten Annahmen über den Mechanismus der Elektrizitätsleitung in Gasen, nur die eine Voraussetzung gemacht wird, daß eine aus dem Weltraum kommende Strahlung existiert, deren Massenabsorptionskoeffizient den Wert besitzt, der für die Hess'sche Höhenstrahlung experimentell ermittelt worden ist. Da wir noch sehr wenig über die Eigenschaften der Höhenstrahlung wissen, werden diesem ersten Versuche, dem es wesentlich um Feststellung der Größenordnung ihrer Wirkung auf die Atmosphäre zu tun ist, vereinfachende Annahmen, wie senkrechter Strahleneinfall, Vernachlässigung einer Streuung usw. nicht zum Vorwurf gemacht werden dürfen.

8. Zusammenfassung.

Auf Grund der Annahme, daß eine kosmische Strahlung mit einem Massenabsorptionskoeffizienten zwischen den Grenzen $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ und $4{,}5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{g}$ existiert und als Ionisator der Atmosphäre wirkt, wird die Ionisierung und der Leitfähigkeitszustand in verschiedenen Höhen der Atmosphäre berechnet. Es ergibt sich, daß die Leitfähigkeit (für Gleichstrom) in 100 km Höhe etwa das 10^{10} fache des Wertes an der Erdoberfläche annimmt; die Luft leitet in dieser Höhe bereits so gut wie trockener Erdboden. Unterhalb von 80 km findet ein sehr starker Anstieg der Leitfähigkeit statt. Durch diese Tatsache ist eine Erklärung für das Vorhandensein einer starken Ionisierung der Luft, auch während der Nachtstunden gegeben, die aus den Versuchen über die Ausbreitung elektrischer Wellen gefolgert werden muß und bisher nicht befriedigend erklärt werden konnte.

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN VON DER 89. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE IN DÜSSELDORF.

Reinhold Fürth (Prag), Adsorption und Diffusion im elektrischen Feld.

1.

Vor einiger Zeit habe ich auf Anregung von Herrn Keller (Prag) eine Anordnung ersonnen, um den Ladungssinn von gefärbten kolloiden Partikeln (Farbstoffen) rasch und sicher zu bestimmen[1]). Sie besteht im wesentlichen in einem Gefäß mit der betreffenden Farblösung, in das zwei stabförmige Elektroden von oben vertikal eintauchen. Diese Elektroden bestehen aus Halbleitern, und zwar in der Regel aus mit Wasser getränkten Streifen von Löschpapier oder aus ebenfalls mit Wasser getränkten Stäbchen aus Chamotte oder einem anderen porösen Stoff ähnlicher Art[1]). Die Elektroden sind an ihrem oberen Ende in zwei Metallklemmen gefaßt, an die man eine Gleichspannung von einigen hundert Volt (meist etwa 600 Volt) anlegen kann, die man am einfachsten einem Wechselstromtransformator in Verbindung mit einem elektro-

1) Kolloid-Zeitschr. 37, 200, 1925.

1) Die ursprünglichen Versuche wurden mit „Ankerbausteinen" als Elektroden ausgeführt. Andere Materialien, insbesondere das Filtrierpapier, sind von Herrn J. Gicklhorn eingehend untersucht worden.



lytischen Gleichrichter entnimmt. Werden die Elektroden bei angelegter Spannung in die Flüssigkeit eingetaucht, so fließt infolge des hohen Widerstandes der Halbleiter nur ein sehr schwacher Strom (wenige Milliampere) durch die Anordnung hindurch. Nach einigen Sekunden (bis höchstens einer Minute) erweist sich nach dem Herausziehen der Elektroden die eine, soweit sie eingetaucht war, als mit dem Farbstoff gefärbt, die andere bleibt ungefärbt. Es ist klar, daß offenbar die positive Elektrode gefärbt wird, wenn die Farbstoffpartikel negativ geladen sind, und umgekehrt. Über die Vorteile der Methode gegenüber den sonst üblichen Kataphoresemethoden möge hier nicht weiter gesprochen werden, da dies an anderer Stelle ausführlich dargelegt ist.

Man kann die Erscheinung zweckmäßig als selektive Adsorption des Farbstoffes an einen festen Körper, hervorgerufen durch ein elektrisches Feld, ansprechen, da sie der normalen Adsorption durchaus vergleichbar ist. In der Tat nimmt man ja heute an, daß die gewöhnliche Adsorption auch auf elektrische Kräfte zurückzuführen ist, und zwar spricht man von polarer Adsorption, wenn zwischen Adsorbens und Adsorptiv eine Potentialdifferenz besteht, die zu Anziehungskräften zwischen ihnen Anlaß gibt. Da nun die meisten Stoffe bei der Berührung mit Wasser ein Kontaktpotential gegen dasselbe annehmen (Metalle sowohl als auch Dielektrika), tritt polare Adsorption geladener Partikel ein, wenn der Ladungssinn des Adsorbens dem des Adsorptivs entgegengesetzt ist.

Die Versuche mit der beschriebenen Anordnung zeigen[1]), daß in der Regel saure Farbstoffe an der Anode, basische Farbstoffe an der Kathode adsorbiert werden, entsprechend der Regel, daß die ersteren an positive, die letzteren an negative Adsorbentien adsorbiert werden.

2.

Mit derselben Anordnung lassen sich nun auch ohne weiteres kristalloide Lösungen auf ihr Verhalten prüfen. Untersuchungen dieser Art wurden im Institut für theoretische Physik der deutschen Universität in Prag von Herrn J. Gicklhorn, Herrn O. Blüh und mir, und zwar an Elektrolyten in wäßriger Lösung angestellt. Sind die Teilchen solcher Lösungen (die Ionen) gefärbt, so kann man sie wie bei den Farbstoffen, direkt sehen, ist dies nicht der Fall, so kann man sie auf den Elektroden, nachdem man dieselben aus der Lösung herausgezogen hat, durch entsprechende chemische Reaktionen,

1) Unveröffentlichte Untersuchung von J. Gicklhorn, Prag.

die ein gefärbtes Produkt erzeugen, indirekt sichtbar machen.

Eine flüchtige Betrachtung würde vermuten lassen, daß das Resultat solcher Versuche einfach so aussehen müsse, daß das Kation an der Kathode, das Anion an der Anode auftritt, wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse. Dem ist nun aber, wie der Versuch lehrt, keineswegs so, vielmehr sieht man, wie die an einem Versuch mit Kupferchlorid gewonnene Fig. 1 zeigt, daß beide Ionen gemeinsam auftreten und auf beiden Elektroden gemeinsam über die Eintauchstelle (die Tauchzone) emporsteigen, stets jedoch auf einem Pol bedeutend schneller und kräftiger als auf dem anderen Pol. Wir können also hier von einer selektiven Adsorption des

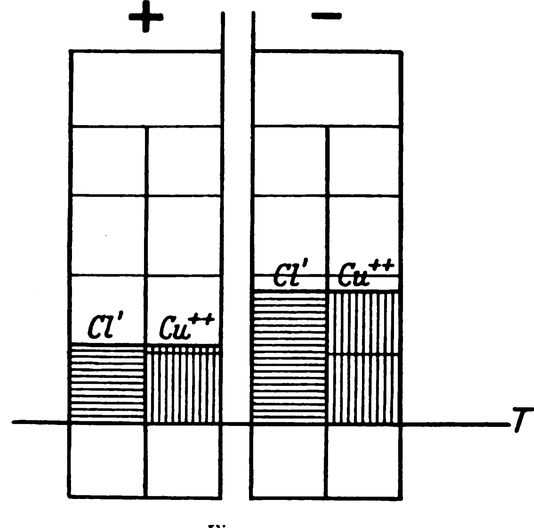


Fig. 1.

Elektrolyten als Ganzem, hervorgerufen durch ein elektrisches Feld, sprechen.

Eine genauere Untersuchung der Verteilung der Konzentration der beiden Ionenarten an den Elektroden ergibt das durch die Fig. 2, gewonnen an Salzsäure, dargestellte Bild. An dem einen Pol (hier der Anode) sind beide Ionen gleichmäßig bis zu einer scharfen Grenze vorgedrungen, an dem anderen Pol ist das eine Ion (H) dem andern (C) vorausgeeilt, die Konzentration desselben nimmt nach oben hin allmählich ab. Besser ist dies noch an der Fig. 3, gewonnen an $NaCl$, an der gezeichneten Verteilung des Cl zu sehen.

Von den genannten Autoren ist ein großes Material an Beobachtungen über diese Erscheinung gesammelt worden, das an anderer Stelle wiedergegeben und diskutiert ist[1]). Wir wollen

1) Gicklhorn, Fürth und Blüh, Zeitschr. f. phys. Chem. 123, 344. 1926.

hier nun die Frage nach dem Mechanismus der Erscheinung zu beantworten suchen, und zwar auf Grund der Betrachtung von gleichzeitig stattfindender Ionenwanderung und Diffusion.

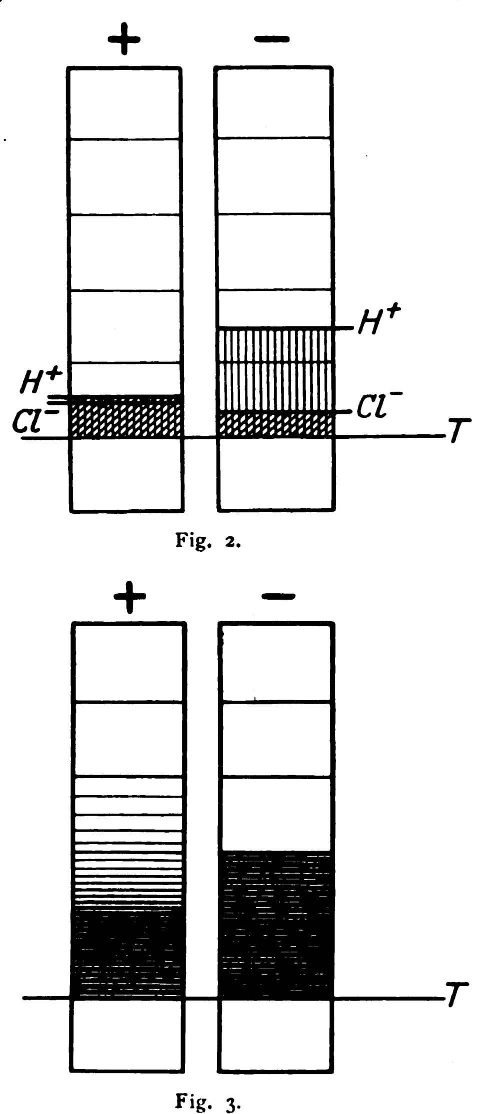


Fig. 2.

Fig. 3.

3.

Wir nennen die Anzahl der Anionen pro ccm c_a, die der Kationen c_k, die (der Wertigkeit proportionale) Ladung der ersteren $n_a e$, die der letzteren $n_k e$. Auf die Ionen soll das elektrische Feld $\mathfrak{E}$ wirken. Dann werden sich unter der Wirkung dieses Feldes allein die Ionen mit gewissen Geschwindigkeiten bewegen, und dadurch Ionenströme hervorgerufen werden, die pro cm² betragen

für die Anionen $-B_a n_a e c_a \mathfrak{E}$,

für die Kationen $+B_k n_k e c_k \mathfrak{E}$,

wo B_a und B_k den „Ionenbeweglichkeiten" proportional sind. Zu dieser Strömung tritt noch die Strömung infolge Diffusion hinzu, die dem Konzentrationsgefälle proportional ist, und beträgt:

für die Anionen $-B_a \lambda \operatorname{grad} c_a$,

für die Kationen $-B_k \lambda \operatorname{grad} c_k$,

worin λ eine universelle, positive Konstante darstellt.

Die Zusammenwirkung von elektrischem Feld und Diffusion ergibt die resp. Ionenströme

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{S}_a &= -B_a n_a e c_a \mathfrak{E} - B_a \lambda \operatorname{grad} c_a; \\ \mathfrak{S}_k &= B_k n_k e c_k \mathfrak{E} - B_k \lambda \operatorname{grad} c_k. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Wir fragen nun, ob diese Strömung derart beschaffen sein kann, daß sich das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Ionenarten hierdurch nicht verändert. Dies wird offenbar dann der Fall sein, wenn die beiden Strömungen im gleichen Verhältnis stehen, wie die Konzentrationen. Wir nehmen an, daß die Lösung anfangs elektrisch neutral war, es muß dann gelten $n_a c_a = n_k c_k$. Nennen wir die Konzentration der Lösung in Molekülen (oder Grammmolekülen) c, dann ist $c = c_a + c_k$ und es muß gelten

$$c_a = c \frac{n_k}{n_a + n_k}, \quad c_k = c \frac{n_a}{n_a + n_k}. \quad (2)$$

Soll dieser Zustand der Neutralität aufrecht erhalten werden, so muß nach dem Obigen die Gleichung

$$\mathfrak{S}_a n_a - \mathfrak{S}_k n_k$$

erfüllt sein, oder mit Benützung von (1)

$$\lambda \operatorname{grad} c (B_k - B_a) = c \mathfrak{E} e (B_a n_a + B_k n_k). \quad (3)$$

Wir wollen nun die erhaltene Beziehung diskutieren. Betrachten wir zunächst die Verhältnisse in der Tauchzone der Kathode, so sehen wir, daß dort jedenfalls in der Richtung gegen die Klemme gesehen $|\operatorname{grad} c| < 0$ und $|\mathfrak{E}| > 0$. Da nun alle übrigen in (3) vorkommenden Größen positiv sind, kann die Gleichung nur dann erfüllt sein, wenn $B_k - B_a < 0$ ist oder $B_a > B_k$.

Ist also die Beweglichkeit des Anions größer als die des Kations, dann kann eine gemeinsame Wanderung der beiden Ionen nach der Kathode hin stattfinden. Umgekehrt wird eine solche Wanderung gegen die Anode möglich sein, wenn $B_k > B_a$.

Daß nun diese Wanderung nicht nur gemeinsam stattfinden kann, sondern auch muß, folgt aus der sehr bekannten Überlegung, daß schon sehr geringe Überschüsse der einen Ionenart über die andere außerordentlich große Neutralitätsstörungen im Gefolge haben, die so

starke Gegenfelder erzeugen müßten, daß es zu einer Trennung der Ionen nicht kommen kann.

Die Konzentrationsverteilung in der Halbleiterelektrode ergibt sich ebenfalls aus (3), da aus ihr zu entnehmen ist, daß $1/c \cdot \operatorname{grad} c$ proportional der Feldstärke ist. Unterhalb der Tauchzone in der Lösung ist, wie weiter unten noch gezeigt wird, $\mathfrak{E}$ sehr klein, daher auch $1/c \cdot \operatorname{grad} c$ sehr klein und die Konzentration der Lösung annähernd konstant, oberhalb der Tauchzone ist $\mathfrak{E}$ sehr viel größer, daher auch $1/c \cdot \operatorname{grad} c$ viel größer. Eine Überschlagsrechnung mit Einsetzung der in der Praxis auftretenden Verhältnisse in die Formel (3) liefert für den in die Elektrode eindringenden Teil der Lösung für $1/c \cdot \operatorname{grad} c$ die Größenordnung 10^3, was bedeutet, daß die Zone des eingedrungenen Elektrolyten nach oben hin mit einer beinahe scharfen Grenze abschließen muß. Diese Grenze rückt nun in der Elektrode mit konstanter Geschwindigkeit vor, während unterhalb derselben eine annähernd konstante Konzentration herrscht, da dort, wie noch gezeigt werden wird, das Feld sehr klein ist.

Ein Maß für die Geschwindigkeit des gemeinsamen Vordringens der Ionen erhält man, wenn man den gesamten Ionenstrom bildet. Man erhält dafür aus (1) mit Benützung von (3)

$$\mathfrak{S} = -\frac{B_a B_k}{B_a n_a + B_k n_k}(n_a + n_k)\lambda \operatorname{grad} c \quad (4)$$

oder wenn wir schreiben $\frac{B_a}{B_k} = \beta$, $\frac{n_a}{n_k} = \nu$,

$$\gamma = -\frac{\beta\nu + \beta}{\beta\nu + 1} B_a \cdot \lambda \operatorname{grad} c. \quad (5)$$

Die Menge des in einer gewissen Zeit von der betreffenden Elektrode aufgenommenen Elektrolyten ist also für einen gegebenen Elektrolyten zunächst $\operatorname{grad} c$ oder nach (3) $c\mathfrak{E}$ proportional, also, wie ja von vornherein zu erwarten proportional der Konzentration der Lösung und der an die Klemmen angelegten Potentialdifferenz. Da ferner der Bruch im Ausdruck (5) für große ν gegen 1, für kleine ν gegen β geht, folgt, daß für $\beta > 1$, $\mathfrak{S}$ um so größer sein wird, je kleiner ν ist und umgekehrt für $\beta < 1$ um so größer je größer ν ist. Ist also das Anion das raschere, so wird die aufgenommene Menge größer sein, wenn die Wertigkeit des Kations größer ist, als die des Anions und umgekehrt.

Nach unseren Ausführungen kann die Gleichung (3) nur an einer der beiden Elektroden erfüllt sein, und zwar für $B_a < B_k$ an der Kathode. An der Anode kann also zunächst eine gemeinsame Wanderung der beiden Ionen nicht eintreten, sondern es muß zu einer teilweisen Trennung derselben kommen, indem in unserem Falle das Anion in der Elektrode vorläuft, das Kation zurückgetrieben wird. Nun wird aber, wie wir bereits erwähnten, schon eine sehr kleine Menge der voranlaufenden Anionen eine so große Raumladung auf der Elektrode erzeugen, daß die von der Anodenklemme ausgehenden Kraftlinien alle in ihr endigen werden. Infolgedessen stellt sich ein elektrischer Zustand ein, bei dem in der Tauchzone eine verschwindend kleine Feldstärke herrscht, die gegen die Klemme zu immer größer wird. Die Lösung in der Tauchzone unterliegt jetzt nur mehr der Wirkung der Diffusion und wird durch dieselbe langsam in die Elektrode hineingetrieben. Dabei wird nach bekannten Gesetzen die anfänglich scharfe Grenze immer mehr diffus und daher die Vorrückungsgeschwindigkeit immer kleiner (umgekehrt proportional der Wurzel aus der Zeit). Die von den vorausgelaufenen Anionen erzeugte Raumladung wird sich durch die Wirkung des Feldes in der Elektrode rasch nach oben bewegen und verbreitern, so daß also die Konzentration der Anionen nach oben zu ganz allmählich abnimmt und sie, wenn auch in sehr kleiner Konzentration, sehr rasch die ganze Elektrode erfüllen werden, während der Elektrolyt als Ganzes nur sehr langsam in die Anode eindringen kann.

Vergleichen wir die in (3) abgeleiteten theoretischen Voraussagen mit den in (2) beschriebenen experimentellen Tatsachen, so finden wir in der Tat, wie wir es vorausgesagt haben stets an der einen Elektrode eine rasche gemeinsame Wanderung beider Ionen, die mit einer scharfen Grenze abschließt, an der anderen Elektrode die teilweise Trennung der beiden Ionen, große Konzentrationen beider Ionen nur am untersten Ende der Elektrode und nach oben hin allmähliche Abnahme derselben. An den drei dort mitgeteilten Versuchen kann man auch sofort die Richtigkeit der Beweglichkeitsregel über die Polarität der selektiven Adsorption bestätigen. Beim $CuCl_2$ nämlich ist in den üblichen Einheiten gemessen die Beweglichkeit des Cu-Ions: 46, die des Cl-Ions: 65,5, also, wie beobachtet, Adsorption an der Kathode, ebenso wie beim $NaCl$, da die Beweglichkeit des Na-Ions gleich 43,5 ist. Hingegen ist wegen der großen Beweglichkeit des H-Ions: 315 bei HCl Adsorption an der Anode zu beobachten.

Ebenso findet man die Regel bei allen anderen l. c. untersuchten Elektrolyten bestätigt und die Salze KCl, KJ, NaJ, $BaCl_2$, $CuSo_4$, $FeCl_2$, $FeSO_4$ u. a. an der Kathode, das Kaliumpermanganat, die Pikrinsäure u. a. jedoch an der Anode absorbiert. Die Versuche ließen sich unschwer beliebig vermehren.

Auch die Regel über die Stärke der Adsorption in Abhängigkeit von der Wertigkeit der Ionen kann durch die Versuche als bestätigt gelten, indem z. B. die Chloride mit zwei- oder mehrwertigen Kationen bedeutend stärkere Adsorption an der Kathode zeigen (z. B. $BaCl_2$ oder $CuCl_2$) als die mit einwertigen Kationen (z. B. KCl oder $NaCl$). Umgekehrt wird die Selektivität weniger ausgeprägt, wenn die Wertigkeit des Anions vergrößert wird, also z. B. schwächer beim $CuSO_4$ als beim $CuCl_2$ usw. Quantitative Messungen zwecks genauerer Feststellungen sollen in nächster Zeit angestellt werden.

5.

Bisher haben wir von der Tatsache, daß die Elektroden an und für sich eine Leitfähigkeit (jedenfalls durch Ionen) besitzen, keinen Gebrauch gemacht, da die verhältnismäßig sehr hohen Widerstände der Elektroden darauf schließen lassen, daß die Konzentration der in ihnen enthaltenen Ionen gegenüber den in Betracht kommenden Konzentrationen verschwindend klein ist. Dennoch machen sich diese Ionen bemerkbar, und zwar dadurch, daß durch die Apparatur auch dann, wenn die Spannung eben erst angelegt ist, wie schon erwähnt, ein merklicher Strom hindurchgeht. In dem Maße, in dem die Ionen des untersuchten Elektrolyten in die Elektroden eindringen, steigt die Stromstärke während des Versuches an. Da diese Vorrückung aber verhältnismäßig langsam erfolgt, können wir jedenfalls den Stromverlauf als quasistationär ansetzen, d. h. es muß $\operatorname{div} \mathfrak{u} = 0$ sein, wenn $\mathfrak{u}$ die Stromdichte bezeichnet.

$\mathfrak{u}$ hängt mit $\mathfrak{E}$ durch das verallgemeinerte Ohmsche Gesetz zusammen

$$\mathfrak{u} = \sigma c \mathfrak{E}, \tag{6}$$

worin σ die spezifische Leitfähigkeit der in Frage kommenden Salze bedeutet. Die Gleichung (6) gestattet, aus der Verteilung von c das $\mathfrak{E}$ zu bestimmen. Wir können speziell daraus ablesen, daß unterhalb der Tauchzone und überall im Gefäß, wo $\mathfrak{u}$ klein ist, auch $\mathfrak{E}$ klein sein wird, dagegen in der Elektrode selbst größere Werte annehmen wird. Wir sehen ferner, daß $\mathfrak{E}$ am größten in den Partien der Elektroden sein wird, wohin der Elektrolyt überhaupt noch nicht gekommen ist, dagegen dort kleiner sein wird, wo die Konzentration größer ist.

Die Verteilung des Potentials auf den Elektroden ist von Herrn Blüh mit Hilfe von Platinsonden mit einem elektrostatischen Meßinstrument (Wulfsches Zweifadenelektrometer) für verschiedene Zeiten vom Beginn des Versuches an gerechnet sorgfältig untersucht worden. Seine Resultate sollen an anderer Stelle demnächst veröffentlicht werden. Aus seinen Messungen an $NaCl$ habe ich die Beträge der Feldstärken als Funktion des Ortes und der Zeit berechnet.

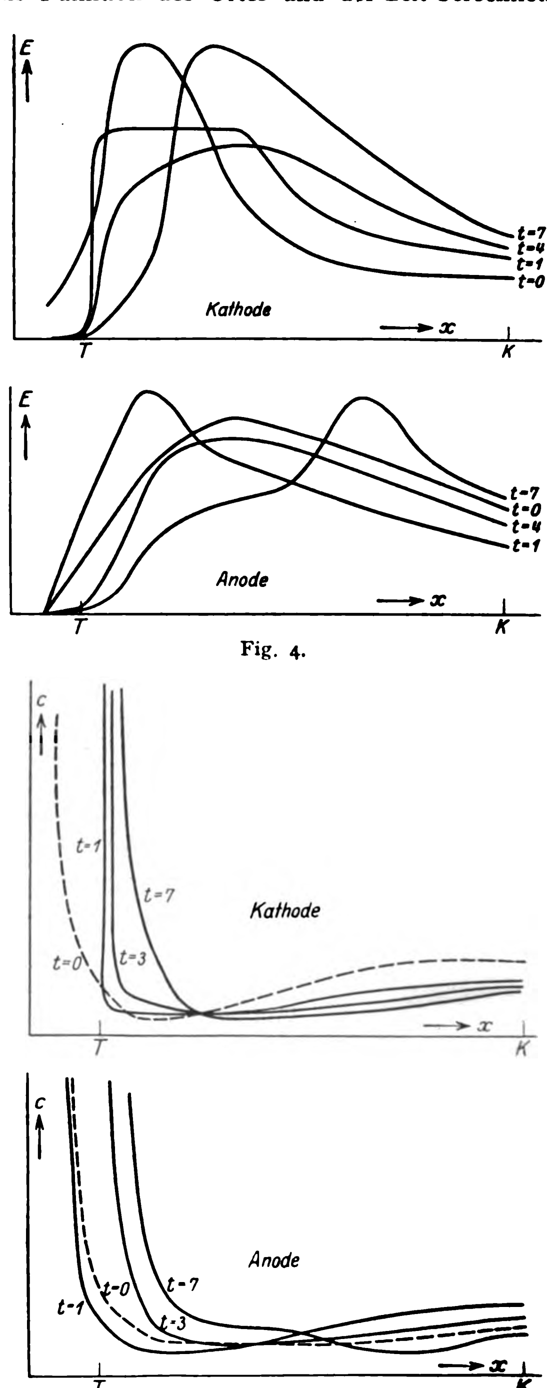


Fig. 4.

Fig. 5.

Sie werden durch die Kurven der Fig. 4 wiedergegeben. Wir können nun, umgekehrt wie oben, aus diesen Kurven gemäß Gleichung (6) die Konzentrationsverteilung in den Elektro für den



verschiedene Zeiten entnehmen, und gelangen so zu dem Kurvenbild der Fig. 5.

Man sieht aus ihnen wiederum sehr schön die wesentlichsten Ergebnisse von (3) bestätigt, nämlich an der Kathode das Vordringen des Elektrolyten mit scharfer Grenze (steiler Verlauf der c-Kurve, der mit wachsendem t nach größeren x vordringt), an der Anode den diffusen Verlauf von c, der mit wachsendem t immer breiter und flacher wird.

Gleichzeitige Messungen von Strom und Spannung zwischen Tauchstelle T und Klemme K der Elektroden wurden ebenfalls von Herrn Blüh angestellt und lieferten das Resultat, daß der Widerstand der Halbleiterelektroden mit wachsender Zeit kleiner wird, jedoch nur um wenig an der Kathode, dagegen sehr stark an der Anode, was die Tatsache widerspiegelt, daß an der Kathode das Gebiet oberhalb der Elektrolytgrenze unverändert bleibt, während an der Anode das voranlaufende Chlorion sehr bald die ganze Elektrode, wenn auch mit sehr kleiner Konzentration, erfüllt und ihre Leitfähigkeit wesentlich erhöht.

Die Methode, aus elektrostatischen Messungen auf die Konzentrationsverteilung im Elektrolyten zu schließen, ist besonders empfindlich und für solche Substanzen geeignet, die auf der Elektrode direkt nicht zu sehen sind und sich auch chemisch schwer nachweisen lassen.

6.

Bedenken wir die enge Analogie, die zwischen den oben erwähnten Farbstoffversuchen einerseits und der Adsorption der Farbstoffe an feste Körper anderseits besteht, so sind wir wohl berechtigt, die gleiche Analogie zwischen den Elektrolytversuchen und der Adsorption von Elektrolyten an feste Körper zu ziehen, und den Mechanismus der letzteren Erscheinung ähnlich zu deuten, wie wir es hier getan haben. In der Tat haben zahlreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand ergeben, daß negative Adsorbentien nicht nur positive, sondern auch negative Ionen adsorbieren und umgekehrt. Man weiß ferner, daß die chemische Natur des Kations auf die Adsorption des Anions einen Einfluß hat, sowie die des Anions auf die Adsorption des Kations. Wir können also wohl erwarten, daß die oben angegebenen Beweglichkeits- und Wertigkeitsregeln auch für die normale Adsorption von Elektrolyten an feste Körper im großen Ganzen Geltung haben werden; zur genauen Vergleichung scheint freilich das bestehende Beobachtungsmaterial noch zu klein zu sein. Systematische Versuche in dieser Richtung wären sehr erwünscht. Eine durchgehende Übereinstimmung werden wir freilich dann nicht erwarten dürfen, wenn der adsorbierende Körper von vornherein bereits Ionen enthält, da es dann, wie bekannt, zu einem Ionenaustausch zwischen Adsorbens und adsorbiertem Elektrolyten kommen kann, wodurch die Verhältnisse sich wesentlich verändern können. Nur wenn ein solcher Austausch nicht erfolgen kann, dürfen wir eine Bestätigung unserer Regeln erwarten.

Zum Schlusse möge noch erwähnt werden, daß es den genannten Autoren auch gelungen ist, selektive Adsorption von undissoziierten organischen Substanzen im elektrischen Feld hervorzubringen, ferner von Gasen, sowohl im gelösten Zustande, als auch im freien Gaszustand. Die Versuche sind l. c. genau beschrieben. Da es sich bei ihnen um wesentlich andere Vorgänge handeln dürfte, als bei den hier behandelten Versuchen, soll auf sie in diesem Zusammenhange nicht weiter eingegangen werden. Die Versuche werden fortgesetzt.

Erich Marx (Leipzig), Flammenleitung.

In der Flammenleitung haben wir den einzigen Fall der Elektrizitätsleitung in Gasen, bei welchem eine Berechnung des Ionisationsgrades dank des Zusammenwirkens von Kinetik und Thermodynamik möglich ist. Bei gleichzeitiger Anwendung der für die übrige Gasentladung entwickelten Kinetik kommt man infolgedessen, in Hinsicht der Tiefe des theoretischen Einblicks wesentlich weiter als in der Theorie der Entladung bei normaler Temperatur. Zwar ist das Beobachtungsmaterial nicht von der Sicherheit, wie bei niederer Temperatur, aber jetzt doch so weit gesichtet, daß im großen Ganzen die Schlüsse, welche auf dem Beobachtungsmaterial basieren, gesichert erscheinen.

Ich will versuchen, in der kurzen Zeit von 10 Minuten, die mir zur Verfügung steht, den Ideengang, der zu weitgehender Beherrschung der Flammenleitung geführt hat, zu entwickeln an Hand der vorher angeschriebenen Formeln oder Schemata.

Experimentell ist vorauszusenden: Die Elektrizitätsträger in der Flamme wechseln sowohl ihren Ladungszustand — in dem sie sich häufig rekombinieren — als auch ihren Belastungszustand — indem sie ihre einfache Grundform, die des freien Elektrons oder freien Ions durch Anhängungen — verändern.

Zerstäubt man eine bestimmte Lösung derart, daß n Alkaliatome/cm^3 vorhanden sind, und ist q der Bruchteil der Alkaliatome, die Elek-

tronen abgeben, so wäre q der Dissoziationsgrad und qn die dissoziierte Menge, wenn das einzelne Alkaliatom während seines Aufenthaltes in der Flamme seinen Ladungszustand nicht wechseln würde. Tatsächlich aber findet ein Ladungswechsel mehr oder weniger häufig statt, so daß ein spaltbares Atom nur während eines Bruchteiles β, der Zeit seines Aufenthaltes im Felde geladen ist. Dann ist also

$$\beta q n$$

die Zahl der im Kubikzentimeter vorhandenen Elektrizitätsträger eines Vorzeichens und βq ist der wirkliche Dissoziationsgrad.

Der Dissoziationsgrad ist nun, auf dem von Saha angegebenen, von H. A. Wilson und Noyes für die Flammenleitung zuerst versuchten Wege über die bekannten Ionisierungsarbeiten an den Alkaliatomen nur berechenbar, falls man außer der Ionisationsarbeit auch die chemischen Konstanten und spezifischen Wärmen der Alkalisalze und Alkaliatome kennt. Nur wenn dies der Fall ist, beherrscht man die beiden Reaktionen mit der Nernstschen Reaktionsisotherme in den Gleichgewichten

$$NaCl \rightleftarrows Na + Cl \tag{1}$$

(Dissoziationsgrad y der Atome),

$$Na \leftrightarrows Na^{+} + \odot \tag{2}$$

(Dissoziationsgrad x in Elektronen).

Die in die beiden Gleichungen eingehenden physikalischen Konstanten sind aber nicht alle bekannt. Die spezifische Wärme der Alalisalze $[c_p]_{Salz}$ ist unbekannt[1]).

Es sind also x, y, $[c_p]_{ACl}$, 3 Unbekannte in den beiden Gleichgewichtsgleichungen. Den beiden Gleichungen fügte ich aber eine weitere Bedingungsgleichung hinzu, nämlich

$$\beta q = xy \sim \sqrt{A}, \tag{3}$$

wenn A das Atomgewicht des Alkalimetalles ist.

Wie diese Atomgewichtsbeziehung gewonnen ist, wird gleich erörtert werden.

Nimmt man sie an, so hat man 3 Gleichungen für die 3 Unbekannten, von denen eine lediglich Proportionalitätsbeziehung ist. Ein Wert der spezifischen Wärme eines Alkalisalzes von plausibler Größe muß deshalb angenommen werden. Dann wird der Gang der spezifischen Wärmen der anderen richtig erhalten.

Mit wesentlich größerer absoluter Genauigkeit wird dann aber die Dissoziationskonstante erhalten. Denn die Zahlenwerte, die hier als $(c_p)_{Salz}$ eingesetzt sind und zu der postulierten Atomgewichtsbeziehung (3) und zum Dissoziationsgrad führen, kann man als „konventionelle Konstanten" der spezifischen Wärme im Sinne des Ausgleichs für solche Glieder, welche bei Aufstellung der Nernstschen Gleichung nicht berücksichtigt wurden, bezeichnen.

1) Vgl. E. Marx, Ann. d. Phys. (IV) 76, 767, 1925.

Man kann also mit Hilfe der Zusatzgleichung (3) den Dissoziationsgrad xy des Alkalisalzes in Metallionen und Elektronen thermodynamisch aus der Reaktionsisotherme erhalten.

Es wird nun bei der Geschwindigkeitsmessung der Träger in der Flamme nicht die Beweglichkeit, d. h. die Bewegung unter 1 Volt/cm bei dauernder Ladung gemessen, sondern die Bewegung unter 1 Volt/cm bei Ladungswechsel. Diese Größe

$$\beta K = \text{„Verschiebung"}$$

ist experimentell festzustellen. Experimentell ist erwiesen, daß

$$\beta K_2 \sim 1/\sqrt{A}$$

ist, wenn K_2 die mittlere Beweglichkeit des negativen Trägers ist, wobei unter „mittlerer Beweglichkeit" diejenige Geschwindigkeit unter 1 Volt/cm verstanden ist, welche der Träger hätte, wenn er dauernd geladen wäre, aber wechselnde Masse besäße, und im Verhältnis der Zeiten als Elektron oder Ion wandern würde, in denen er diese Zustände annimmt. Der Bruchteil β, während der der Träger geladen ist, setzt sich ja zusammen aus der Zeit β_0, in welcher der Träger frei ist und β_M, in welcher er angelagert ist, so daß der Ansatz besteht

$$\left.\begin{aligned} \beta &= \beta_0 + \beta_M \\ \text{und} \qquad \beta K_2 &= \beta_0 K_0 + \beta_M K_M, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

wo K_0 die Beweglichkeit als Elektron, K_M die bei Belastung mit einem Flammenmolekül ist.

Nun läßt sich kinetisch die Beweglichkeit K_0, K_M berechnen, βK_2 ist gemessen, so daß bei Kenntnis von β die beiden Gleichungen nur 2 Unbekannte enthalten, und β_0 und β_M sich getrennt bestimmen lassen.

β aber läßt sich folgendermaßen bestimmen: Die Leitfähigkeit ist

$$\lambda = \beta K_2 e q n.$$

Diese Gleichung liefert q. Denn in dieser Gleichung ist λ und βK_2 durch Messung bekannt, n ist gegeben durch die Zerstäubung, so daß q die einzige Unbekannte ist. Wir sahen aber, daß $xy = \beta q$ aus Gleichung (1), (2), (3) bekannt ist. Man erhält also β, und folglich auch β_0 und β_M.

β, β_0, β_M, q sind demnach aus der beobachteten Verschiebung und Leitfähigkeit zu ermitteln.

Charakteristisch für die Flammenleitung ist nun die angenäherte Gültigkeit verschiedener

Beziehungen der Leitfähigkeit und der Verschiebung zum Atomgewicht.

Um diese empirisch erhaltenen Atomgewichtsbeziehungen zu verstehen, ist nur notwendig, die Spaltung des Alkalisalzes in Elektrizitätsträger als Reaktion erster Ordnung anzusetzen. Es sei also die in der Sekunde dissoziierende Atomzahl proportional der Menge der **zeitweilig** undissoziierten, aber dissoziationsfähigen Metallatome. Also wenn a der Proportionalitätsfaktor, nq die Zahl der abspaltbaren Elektronen ist, so sei $anq[1-\beta]$ die in der Sekunde freiwerdende Trägerzahl eines Vorzeichens. Im Gleichgewicht entstehen ebensoviel Träger als durch Rekombination verschwinden. Ist α die Rekombinationskonstante, so wird

$$anq(1-\beta) = \alpha\beta^2 n^2 q^2. \quad (5)$$

Dies gibt, falls β klein gegen 1 ist

$$\beta \sim \sqrt{\frac{a}{\alpha nq}}. \quad (6)$$

Da nun $q \sim A$ ist, a/α nahe unabhängig vom Atomgewicht anzunehmen ist, so folgen für die Flammenleitung, die wesentlich durch die negativen Träger bedingt ist, aus (6) die Beziehungen

1. $\beta K_2 \sim \frac{1}{\sqrt{A}}$ (Marx, Moreau),
2. $\lambda = \beta K_2 q n e \sim \sqrt{A}$ (Zachmann),
3. $\lambda \sim \sqrt{n}$ (Arrhenius),

also

4. $q\beta = xy \sim \sqrt{A}$.

Da β, n, q aus Obigem bekannt ist, erhält man also auch a/α. a/α zeigt sich denn auch unabhängig vom zerstäubten Salze.

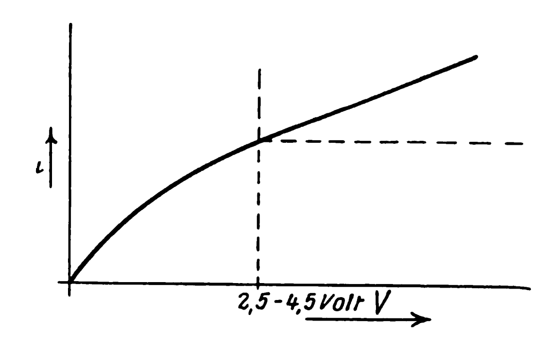
Für den Fall, daß β nicht klein gegen 1 ist, muß auf die Lösung der quadratischen Gleichung (5) für β zurückgegangen werden. Für die reine Flamme wird nq nahe gleich a/α; dann wird $\beta = 0{,}64$ (nicht 1 wie von mir l. c. aus (6) geschlossen worden war).

Für die positiven Träger hat β den gleichen Wert, wie für die negativen; es nimmt aber dort die Anlagerung proportional der Zeit des geladenen Zustandes zu: also in $\beta K = K_1$ ändert sich K, indem die Beweglichkeit K proportional mit β abnimmt. βK_1 ist für alle Alkalimetalle das gleiche.

Hiermit sind die Atomgewichtsbeziehungen zur Wanderung und Leitfähigkeit in der Flammenleitung auf sehr einfache Weise in der Arbeit 1925, Bd. 76 in den Annalen erklärt worden. Die Konstanten $\beta, \beta_0, \beta_{\prime\prime}, q, a/\alpha, x, y$ wurden für alle Alkalisalze für eine bestimmte Zerstäubung aus den allgemeinen Formeln berechnet.

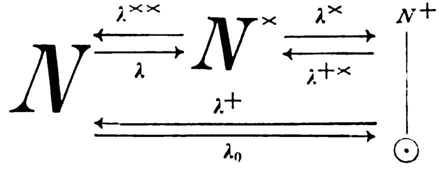
Nicht aber erhalten wurde die Größe von a und α selbst auf diesem Wege. Die Kenntnis beider ist jedoch entscheidend für das Verstehen der Charakteristik der Flammenleitung. Denn sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit a wie die Rekombinationskonstante α müssen bekannt sein, wenn man den zeitlichen Ablauf der Ionenbildung, welcher den Gang der Charakteristik bestimmt, übersehen will.

Kennzeichnend für diese Charakteristik der Flammengase ist der, schon zwischen 2,5—4,5 Volt einsetzende Sättigungsansatz und der an Stelle der (gestrichelten) wahren Sättigung auftretende lineare Anstieg des Stromes bei Steigerung der Klemmenspannung.



Hier führt ein Umweg über die Einführung optischer Messungen zur Ermittelung aller maßgeblichen Konstanten: Hat man Alkaliatome in verschiedenen Quantenzuständen im Temperaturgleichgewicht der Bunsenflamme, etwa zwischen dem Grundzustand des Na, dem $2p$-Zustand $Na^\times$, und dem Ionenzustand Na^+, $\odot$, so bestehen zwischen den Konzentrationen der einzelnen Quantenzustände und den Reaktionskonstanten ganz bestimmte Beziehungen.

Bezeichnen wir in dem Schema mit λ_i



die Proportionalitätskonstanten der Umsätze, so sind die Dissoziationskonstanten x, Funktionen der λ_i. Man erhält dann als Auflösung der Gleichungen für den $2p$- bzw. den Ionisations-Zustand

$$x^\times = F(\lambda_i) \quad (7)$$

$$x^+ = f(\lambda_i) \quad (8)$$

den Zusammenhang zwischen den aus der Reaktionsisotherme bekannten x und den 6 auftretenden Reaktionskonstanten. Es sind aber für die 6 Unbekannten λ_i zunächst nur diese 2 Gleichungen vorhanden.

Ist aber eine der Reaktionskonstanten λ_i bekannt, so hat man alle; denn dann ergibt die kinetische Deutung des thermodynamischen Temperaturgleichgewichtes, ganz im Gedankengang der Sahaschen Theorie, daß sich die Reaktionskonstanten verhalten, wie die Stoßzahlen mit hinreichender Relativenergie zur Erreichung der Quantenzustände, also

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{n(g^\times g^+)}{n(g^+ g^\infty)}$$

und

$$\frac{\lambda^\times}{\lambda_0} = \frac{n(\sqrt{g^{+2} - g^{\times 2}}, g^\infty)}{n(g^+, g^\infty)},$$

wo $n(g^\times g^+)$ die Stoßzahl bedeutet für alle Stöße mit hinreichender Energie, um den $2p\cdot$, aber nicht den Ionisationszustand zu erreichen; $n(g^+ g^\infty)$ die aller Stöße, um den Ionenzustand zu erreichen usw.

Nun aber ist $\lambda^{\times\times}$ bekannt; zuerst durch R. Ladenburg und seine Mitarbeiter aus Dispersionsmessungen als im Einklang mit dem Wert der Strahlungsdämpfung des Lorentzelektrons gefunden, dann experimentell durch Ellet u. Wood und durch Kerschbaum direkt gemessen. Da λ^+ und $\lambda^{+\times}$ die Rekombination bestimmen und sich zusammenfassen lassen, hat man für die 5 wesentlichen Konstanten 5 Gleichungen, also alle auftretenden λ_i.

Da aber für jede Reaktion

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

ist, so ergibt sich, wie bekannt, durch Auflösung nach t die mittlere Lebensdauer der Quantenzustände im Gleichgewicht. Treten Anhängungen auf, so vermehrt sich die Zahl der Reaktionskonstanten auf 13. Aber alle 13 Konstanten sind auf analogem Wege durch kinetischen Ansatz der thermodynamischen Theorie erhältlich, da die Arbeit, welche zur Befreiung eines angehängten Elektrons erforderlich ist, aus Messungen Åkessons entnommen werden kann.

Man erhält demnach aus der Reaktionskonstanten des $2p$-Zustandes und dem theoretischen Zusammenhang mit den thermodynamisch gewonnenen Dissoziationskonstanten sämtliche Verweilzeiten, bzw. Reaktions- und Rekombinationskonstanten der Alkaliflamme. Also, in der Ladungszahl

$$\beta = \frac{\Delta_W}{\Delta_W + \Delta_N}$$

erhält man nun Δ_W und Δ_N, die Dauer des wanderungsfähigen und neutralen Zustandes, einzeln, und in dem Ausdruck a/α erhält man a und α einzeln.

Dann aber muß sich auch direkt ergeben, warum zwischen 2 und 4,5 Volt Flammenspannung der erste Sättigungsansatz eintritt und warum in der Flamme der horizontale Ast der Sättigungscharakteristik durch einen linearen Anstieg ersetzt wird (vgl. die Figur).

Der Sättigungsansatz des Stromspannungsdiagramms bezeichnet diejenige Spannung, bei welcher die Zeit zwischen 2 Rekombinationen groß ist, sagen wir 100 mal so groß als die Zeit der mittleren Bewegung des Trägers zwischen den Elektroden. Diese Zeit zwischen den Elektroden t, ist gegeben durch

$$t = \frac{1}{\beta K_2} \int_0^l \frac{dx}{X},$$

wenn X das längs l variable Feld, l den Elektrodenabstand bezeichnet.

Wenn diese Zeit der 99te Teil der Rekombinationszeit $1/\alpha$ ist, so ist

$$99t = \frac{1}{\alpha} = 0{,}88,$$

da 0,88, die Verweilzeit der Rekombination ist, die aus den Gleichungen des chemischen Gleichgewichts erhalten wurde.

Demnach ist

$$\int \frac{dx}{X} = \frac{0{,}88}{99} \beta K_2.$$

Der Wert des Integrals ist aber aus Messungen bei verschiedenen Klemmenspannungen leicht graphisch zu ermitteln und zwar fand Wilckens

$$\int \frac{dx}{X} = \frac{32{,}45}{n \text{ Volt}}.$$

Setzt man diesen Wert in unsere Bedingungsgleichung für Auftreten des Sättigungsansatzes ein, so folgt für die Klemmenspannung an der Knickstelle der Charakteristik

$$n = \frac{32{,}45 \cdot 99}{0{,}88 \; 1000} = 3{,}67 \text{ Volt.}$$

Also ergibt sich in sehr guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen, daß bei 3,67 Volt Klemmenspannung, Sättigungsstrom einsetzt.

Wir kommen jetzt zum linearen Stromanstieg jenseits des Sättigungsansatzes.

Für freie Elektronen ist $K_0 = 4{,}7 \cdot 10^4$. Die Zeit, in welcher die Elektronenmenge durch Anlagerungen um $^1/_{100}$ abnimmt, wenn Λ' die Anhängungskonstante ist, sei ϑ_x, so daß

$$e^{-\Lambda_1' \vartheta_x} = \frac{99}{100}$$

oder aus der Kenntnis des $\Lambda_1' = 1{,}73 \cdot 10^6$

$$\vartheta_x = 5{,}86 \cdot 10^{-9}.$$

Demnach wird die Sättigung nahe da sein, wenn die Zeit der Bewegung des Elektrons zwischen den Elektroden $= \vartheta_x$ ist, also

$$\int \frac{dx}{X} = K_0 \vartheta_x = 4{,}7 \cdot 10^4 \cdot 5{,}86 \cdot 10^{-9}$$
$$= 2{,}76 \cdot 10^{-4},$$

demnach

$$n = \frac{32{,}45}{2{,}76 \cdot 10^{-4}} \text{ Volt} = 1{,}17 \cdot 10^5 \text{ Volt.}$$

Um demnach die Elektronen in statu nascendi herauszuziehen, müßten 10^5 Volt angelegt werden. Eine wirkliche Sättigung existiert demnach nicht.

Da nun der Dissoziationsgrad hier nur unter der Voraussetzung erhalten ist, daß das Gleichgewicht durch den (hinreichend schwachen) Strom nicht gestört wird, so ist das Gleichgewicht bei sehr starken Feldern nicht mehr vorhanden. Deshalb erfolgt Bildungsgeschwindigkeit neuer Ionen proportional mit der Geschwindigkeit der Entfernung und Zufuhr: Es erfolgt linearer Anstieg des Stromes bei einer über den Sättigungsknick gesteigerten Klemmenspannung.

Der erste Sättigungsansatz folgt also quantitativ aus den Reaktionskonstanten der Alkaliflammen, der lineare Stromanstieg qualitativ. Dies ist eine erstmalige Erklärung der Gasentladung in Flammen.

Die Ausführung dieses Gedankenganges wird demnächst in den Annalen erscheinen.

Diskussion.

Herr Becker: Ich stelle fest, daß die neuen Betrachtungen zur Flammenleitung, die Sie hier entwickelt haben, im wesentlichen den kinetischen Überlegungen entsprechen, die ich ganz allgemein in meinem Vortrag bei dem Versuch der kinetischen Herleitung der schon durch die Thermodynamik bekannten Gesetzmäßigkeiten entwickelt habe. Es kommt dabei also darauf an, alle diejenigen Atomstöße zu berücksichtigen, welche bei einer bestimmten Mindestenergie der stoßenden Teile erfolgen. In welcher Weise Sie selbst diesen Gedanken im einzelnen durchgeführt haben, ist mir nicht ganz ersichtlich geworden.

Herr Marx: Was die Ergebnisse betrifft, die allein durch die Einführung der Stoßformel erhalten werden können, so möchte ich hierzu folgendes bemerken: Die Verwendung der Stoßformel zur Berechnung der Zahl der Stöße mit hinreichender Relativenergie, um eine Dissoziation zu erzeugen, genügt nicht, um den Dissoziationsgrad kinetisch zu erhalten, da man den Wirkungsgrad der Stöße nicht kennt. Dieser Wirkungsgrad ergibt sich aber zwangsmäßig bei Kenntnis der Reaktionskonstanten. Deshalb ist für das Verfahren, das ich vorgetragen habe, nicht der Gedanke wesentlich, die Stoßformel überhaupt zu verwenden, sondern sie gekoppelt mit dem chemischen Gleichgewicht lediglich in Proportionalitätsgleichungen ohne Annahme der Größe des Wirkungsgrades anzusetzen. Dieser Ansatz genügt, um aus der gemessenen Verweilzeit der *D*-Linien und der Gleichheit des Verhältnisses zweier Reaktionskonstanten mit dem der Stoßzahlen entsprechender Erzeugungsenergie, sämtliche in Betracht kommenden Reaktionskonstanten und Verweilzeiten zu erhalten. Nur der Gedanke, die Rechnung so zu führen, daß sie die Rekombinationszeiten selbst ergibt, führt dann auch zur Berechnung der kritischen Sättigungsspannung.

Herr Becker: Die von mir angezeigte Formel hat den besonderen Vorteil, daß sie ohne weiteres praktisch anwendbar ist, da sie die Temperatur enthält. In der Tat zeigt sie alle Erscheinungen an, die bezüglich der Abhängigkeit der Flammenleitung sowohl von der Temperatur als von der Substanz bekannt sind.

Herr Marx: Da Herr Becker diesen Weg über die Verweilzeit der Teilreaktionen doch nicht gegangen ist, die thermodynamische Berechnung des Dissoziationsgrades in Abhängigkeit vom Material und von der Temperatur unter wesentlicher Verwendung der aus dem kinetischen Ansatz der Reaktion sich ergebenden Proportionalitätsgleichung zwischen Dissoziationsgrad und Atomgewicht, aber zuerst von mir schon vor Jahresfrist veröffentlicht wurde, so kann ich weder in Hinsicht meiner früheren Annalen-Arbeit, noch bei der eben referierten eine Gleichzeitigkeit für das Erhalten eines neuen Resultates sehen.

Walter Schottky (Rostock), Atomare Schwankungsvorgänge an Glühkathodenoberflächen.

Die Emission von Glühelektronen aus einem erhitzten Metall oder Oxyd ist bekanntlich kein im strengen Sinne gleichmäßiger Vorgang. Von den Schwankungserscheinungen, die bei der Glühemission zu erwarten sind, habe ich im Jahre 1918 den sogenannten Schroteffekt näher zu analysieren[1]) versucht, der dadurch zustandekommt, daß die Emission der einzelnen Elektronen Zufallsgesetzen folgt und demnach spontanen Schwankungen unterworfen ist. Es ist möglich, die Wir-

1) Ann. d. Phys. 57, 541—567, 1918. Wegen aller weiteren Literaturangaben vgl. die ausführliche Publikation des Verf. Phys. Rev. 28, 74—103, 1926.

kung des Effektes auf einen angeschlossenen Stromkreis zu berechnen und die Theorie, in die die Elementarladung des Elektrons eingeht, experimentell zu prüfen. Seit dem Leipziger Naturforschertag 1922, wo Herr C. A. Hartmann[1]) über den damaligen Stand dieser Versuche berichtet hat, sind in Amerika an zwei verschiedenen Stellen sorgfältige Untersuchungen des Schroteffektes durchgeführt worden. A. W. Hull und N. H. Williams haben bei Radiofrequenzen (etwa 10^6/sec) eine weitgehende Bestätigung der Theorie erbringen können; die Versuche, die neuerdings durch Herrn Williams noch fortgeführt worden sind, scheinen eine Bestimmung des elektrischen Elektronenquantums zu ermöglichen, die an Genauigkeit hinter keiner der sonst bekannten Methoden zurücksteht und die zudem den Vorteil hat, daß die Elementarladung hierbei als einzige atomistische Konstante in das Resultat eingeht. Die Grenze der Meßgenauigkeit des Elementarquantums soll bei diesem Verfahren nur noch von der Genauigkeit abhängen, mit der die verwendeten Frequenzen gemessen werden können.

Ein anderes Bild haben die bei hörbaren und sehr tiefen Frequenzen durchgeführten Untersuchungen J. B. Johnsons ergeben. Es stellte sich heraus, daß bei Wolframfäden, in noch höherem Maße aber bei Oxydfäden, ein Überschreiten des aus dem Schroteffekt berechnetem Schwankungswertes eintritt, und zwar werden

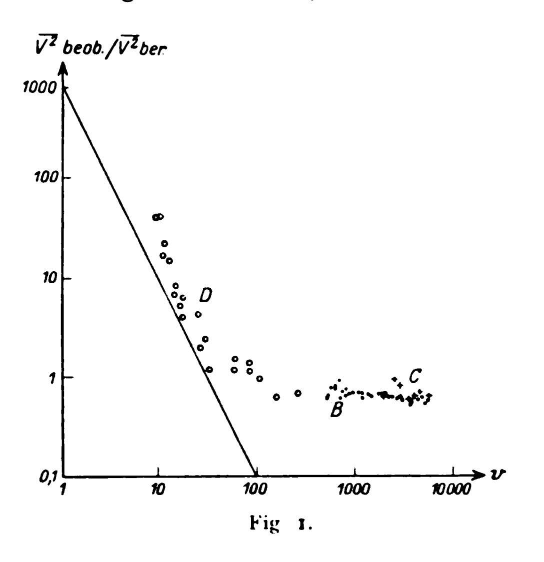


Fig. 1.

die Abweichungen desto größer, je stärker die Emissionsströme und je tiefer die Frequenzen sind. In Fig. 1 sind die Ergebnisse Johnsons für Wolframfäden in doppelt logarithmischem Maßstabe in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt; man sieht, daß die beobachteten Spannungsschwankungen bei 10 Perioden schon etwa 40 mal größer sind als nach der Schroteffekt-Theorie. Noch größere Abweichungen zeigt Fig. 2, die sich auf Oxydfäden bezieht. Die eingezeichneten Geraden geben die in einem gewissen mittleren Gebiet theoretisch zu erwar-

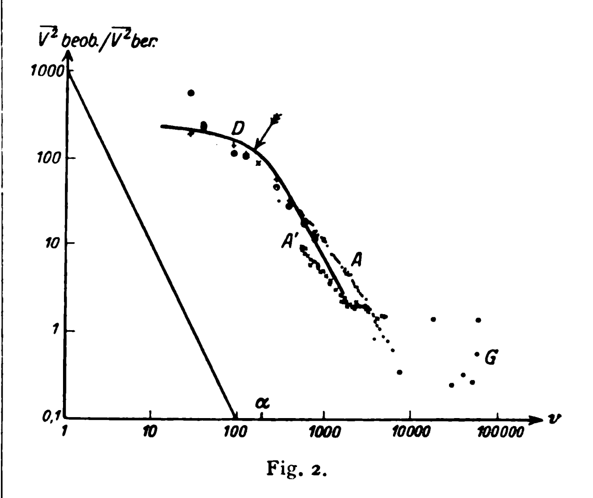


Fig. 2.

tende Steigung der Kurve wieder; die eingezeichnete gekrümmte Linie wird später erklärt werden. Die Buchstaben A, B, C usw. beziehen sich auf verschiedene Schwingungskreise, die Messungen bei hohen Frequenzen sind nur provisorische. Die Emissionsstromstärke ist bei diesen Versuchen 5 M.-A..

Johnson schließt aus seinen Beobachtungen, daß hier eine neuartige Ursache für das Auftreten soviel größerer Schwankungen angenommen werden muß, und er sieht diese Ursache in spontanen Veränderungen der Oberfläche, die das Emissionsvermögen für Elektronen in unregelmäßig fluktuierender Weise verändern. Diese Hypothese hat etwas außerordentlich Einleuchtendes, und ich möchte zeigen, daß es in der Tat durch plausible Annahmen über den Mechanismus dieses neuen Effektes möglich ist, die Beobachtungen Johnsons quantitativ zu deuten und einige neue Schlüsse über das Verhalten der Fremdatome an der Oberfläche von Wolfram- und Oxydkathoden daraus zu ziehen. Zum Unterschied vom Schroteffekt wollen wir diesen neuen Effekt, der in einer Art Funkeln der Oberfläche besteht, als Funkeleffekt, englisch Flicker Effekt, bezeichnen.

Man wird, wie beim Schroteffekt, nach dem unabhängigen Elementarvorgang der Erscheinung zu suchen haben. Die einfachste Annahme, die sich hier bietet, ist die, daß das Auftreten eines einzelnen Fremdatoms in der Oberfläche als unabhängiger Elementarvorgang anzusehen ist; sicher wird diese Annahme jedenfalls dann

1) Physik. Zeitschr. 23, 436, 1922.



zutreffen, wenn die Oberfläche verhältnismäßig spärlich mit Fremdatomen besetzt ist. Die Veränderung des Emissionsstromes, die durch ein solches Fremdatom hervorgerufen wird, werden wir nach unserer Kenntnis der Wirkung von Fremdatomen auf die Austrittsarbeit dem Emissionsstrom selbst proportional setzen können; jedes Fremdatom bewirkt also einen positiven oder negativen Zusatzstrom

$$\gamma = f i_0, \qquad (1)$$

wobei i_0 den Strom pro Flächeneinheit bedeutet, während f ein Faktor, der Funkelfaktor, ist, der in erster Näherung als konstant angenommen werden kann.

Dieser Zusatzstrom γ, der von jedem Fremdatom hervorgerufen wird, wird solange andauern, wie sich das Fremdatom in der Oberfläche befindet. Man hat also, um die Wirkung des Zusatzstromes auf die Schwankungen zu berechnen, das Gesetz der Verweilzeit der Fremdatome in der Oberfläche einzuführen, das statistisch offenbar dadurch gegeben sein wird, daß nach einer Zeit Δt von N anfangs vorhandenen individuellen Fremdatomen nur noch

$$N \cdot e^{-\alpha \Delta t} \qquad (2)$$

in der Oberfläche vorhanden sind; α bedeutet dabei die reziproke Lebensdauer.

Auf Grund dieser beiden Ansätze gelingt es, das Spektrum des Funkeleffektes zu berechnen. Das mittlere Stromschwankungsquadrat c_F^2 des Funkeleffektes pro Einheit des Frequenzintervalls und pro Einheit der Drahtoberfläche ergibt sich zu:

$$c_F^2 = 4 N_0 f^2 \frac{\alpha}{\alpha^2 + \omega^2} i_0^2, \qquad (3)$$

wobei N_0 die mittlere Zahl der Fremdatome pro Oberflächeneinheit bedeutet und ω die Kreisfrequenz, bei der c_F^2 untersucht wird.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem spektralen Verteilungsgesetz des Schroteffektes

$$c_S^2 = 4 e i_0$$

(e Elementarladung des Elektrons), so sieht man, daß in der Tat die beiden wesentlichen Züge, die den Funkeleffekt vom Schroteffekt unterscheiden, in den Gleichungen (3) und (4) wiedergegeben sind: einerseits das Anwachsen des Funkeleffektes bei kleinen Frequenzen ω, andererseits das Überwiegen des Funkeleffektes über den Schroteffekt bei starken Emissionsströmen i_0.

Was direkt beobachtet wird, ist nun allerdings nicht c_F^2 und c_S^2, sondern der Mittelwert eines Spannungsschwankungsquadrates $\overline{V^2}$ an den Enden eines selektiven Schwingungskreises, der an die betreffende Röhre in Spannungsresonanzschaltung angeschlossen ist. Die wiedergegebenen Kurven Johnsons stellen $\overline{V^2}_{beob}/\overline{V^2}_{ber}$ dar; V_{ber} ist die aus dem Schroteffekt berechnete Spannungsschwankung. Dieses Verhältnis ist aber bei genügend selektiven Schwingungskreisen, wie sich leicht zeigen läßt, gleich dem Verhältnis der entsprechenden Stromschwankungsgrößen $\frac{c^2_{beob}}{c^2_{ber}}$ oder, wenn sich der Effekt aus dem Schroteffekt und Funkeleffekt zusammensetzt:

$$\frac{\overline{V^2}_{beob}}{\overline{V^2}_{ber}} = \frac{c_F^2}{c_S^2} + 1 \qquad (5)$$

In dem Gebiet, wo $c_S^2 \gg c_F^2$ ist, gibt also der von Johnson aufgetragene Wert direkt das Verhältnis der quadratischen spektralen Intensitäten der beiden Effekte wieder, während im Gebiet

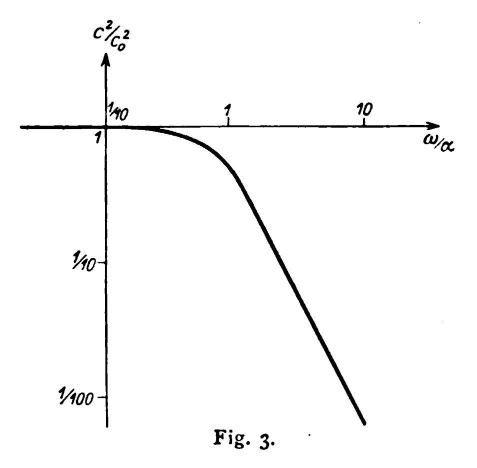


Fig. 3.

des verschwindenden Funkeleffektes das aufgetragene Spannungsverhältnis in den konstanten Wert 1 übergeht.

Auf Grund dieser einfachen Überlegung können wir jetzt das Verhältnis der für c_F^2 und c_S^2 berechneten Ausdrücke (3) und (4) quantitativ mit den Johnsonschen Beobachtungen vergleichen. Zunächst die Frequenzabhängigkeit, die durch Messung von $\overline{V^2}_{eob}/\overline{V^2}_{ber}$ bei verschiedener Abstimmung der angelegten Schwingungskreise gewonnen wird. In dem Gebiet, wo der Funkeleffekt überwiegt, ist der Frequenzgang dieses Verhältnisses nach unserer Theorie offenbar durch den Frequenzgang von c_F^2 gegeben, also, bis auf konstante Faktoren, von der Form:

$$\frac{1}{1 + \omega^2/\alpha^2}.$$

In doppelt logarithmischem Maßstabe ist diese Kurve in Fig. 3 dargestellt. Man sieht, daß die Neigung der Kurve im Gebiet $\omega \gg \alpha$

ziemlich mit der Neigung der abgebildeten Johnsonschen Kurven im Gebiet des überwiegenden Funkeleffektes übereinstimmt, was durch die eingezeichneten schrägen Geraden verdeutlicht wurde. Von dem Umbiegen in die Horizontale bei kleinen Frequenzen ist bei den Wolframuntersuchungen noch nichts zu bemerken, dagegen kann man bei den Oxydkathoden wohl den Ansatz zu einem solchen Umbiegen in dem Gebiet des Punktes D entdecken. Ich habe versucht, die theoretische Kurve, deren Form gegeben ist, so einzuzeichnen, daß sie die Beobachtungen einigermaßen wiedergibt. Der Punkt $\omega = a$ würde dabei an der durch den Pfeil bezeichneten Stelle liegen und etwa dem Wert $\nu = 160$, also etwa $\omega = 1000$ entsprechen. Die mittlere Verweilzeit der Fremdatome in der Oxydoberfläche wäre also zu etwa $^1/_{1000}$ Sekunde anzunehmen, während sie bei den Wolframkathoden größer als $^1/_{20}$ Sekunde sein müßte. Natürlich haben diese Resultate nur provisorischen Charakter und müßten vor allem durch Ausdehnung der Messungen nach tieferen Frequenzen hin nachgeprüft werden.

Was die Abhängigkeit des Effektes vom Emissionsstrom betrifft, so möchte ich nur sagen, daß die Proportionalität des Funkeleffektes mit i_0^2, die in dem Ausdruck für c_F^2 zutage tritt, die erste quantitative Beziehung gewesen ist, die mir bei der genaueren Durchsicht der Johnsonschen Kurven für Oxydkathoden auffiel. Man kann hiernach den Funkeleffekt als den Schwankungseffekt der starken Emissionsströme charakterisieren. Theoretisch wäre es allerdings möglich, daß das i_0^2-Gesetz durchbrochen wird, wenn sich nämlich die Besetzungszahl N_0 in ähnlichem oder noch stärkerem Grade als i_0 mit der Fadentemperatur ändert, die ja die primär variierte Größe ist.

Von Interesse ist schließlich noch die Frage, ob eine wenigstens größenordnungsmäßige Bestimmung der Besetzungszahlen pro Oberflächeneinheit aus dem Funkeleffekt möglich ist. Dazu müßten über den Funkelfaktor f, der ja immer als Faktor f^2 neben N_0 auftritt, gesonderte Angaben vorliegen. Solche Angaben lassen sich auf Grund der Langmuirschen Dipoltheorie der Fremdatomwirkung gewinnen, wobei die Feststellung von Bedeutung ist, daß bis zu annähernd vollständiger Besetzung jedem neu hinzukommenden Fremdatom eine konstante Änderung der Austrittsarbeit zu entsprechen scheint. Auf Grund dieser Feststellung kann man f aus dem Unterschied Δb der Exponentialfaktoren b der Emission bei völlig reiner und vollbesetzter Oberfläche berechnen; man erhält:

$$f = \frac{\Delta b}{N_1 T}, \tag{6}$$

wenn N_1 die Zahl der betreffenden Fremdatome pro Oberflächeneiuheit bei voller Besetzung der Oberfläche ist. Für die bisher untersuchten Fremdatomwirkungen (Th, Cs und O_2 auf W) hat Δb den Wert $+ 10^4$ bis $2 \cdot 10^4$ (grad)$^{-1}$; da N_1 nur etwa bis auf einen Faktor 2 unsicher ist, ist hiermit eine größenordnungsmäßige Berechnung von f möglich. Man findet f von der Größenordnung $+ 2 \cdot 10^{14}$.

Mit diesem Wert für f erhält man aus den Messungen des Funkeleffektes eine Besetzungszahl N_0 gleich etwa $^1/_3 N_1$ für Oxydfäden bei den untersuchten Temperaturen, während für Wolframfäden N_0 kleiner als etwa $^1/_{1000} N_1$ berechnet wird. Berücksichtigt man noch die Aussagen über die Verweilzeiten, so kommt man zu dem Schluß, daß bei den Wolframfäden sehr wohl das Auftreffen der in der Röhre noch vorhandenen Restgasatome auf die Drahtoberfläche und ihr Wiederverdampfen nach einer gewissen Zeit als Ursache des beobachteten Funkeleffektes angesehen werden könnte; bei den Oxydfäden reicht jedoch diese Wirkung nicht entfernt zur Erklärung des beobachteten Effektes aus, und man wird zu der Ansicht geführt, daß es Teile des Oxyds selbst sein müssen, welche in der Oberfläche in einem ständigen raschen Platzwechsel begriffen sind

---

BESPRECHUNGEN.

H. Lamb, Hydrodynamics. 4°. XVI u. 687 S. m. zahlreichen Abbildungen. 5. Aufl. Cambridge, University Press. 1924. Geb. s. 45.

Lambs Hydrodynamik ist in Deutschland, vorwiegend durch die von Friedel ins Deutsche übertragene 3. Auflage (1907), in allen Interessentenkreisen so sehr bekannt und geschätzt, daß über die allgemeine Bedeutung des einzig dastehenden Werkes nichts weiter zu sagen ist. Wir können uns daher darauf beschränken, der Punkte Erwähnung zu tun, in denen die neue Auflage über die obengenannte hinaus weitergeführt ist. Die Gesamtanlage des Werkes ist völlig unverändert geblieben. Jedoch hat sich der Verfasser sichtlich bemüht, den Fortschritten der letzten Jahrzehnte insofern Rechnung zu tragen, als er die wichtigsten neueren theoretischen Arbeiten entweder in ausführlicherer Form in den Text hinein gearbeitet oder doch wenigstens ihren wesentlichen Inhalt kurz skizziert hat. Daß er nicht allen Wünschen hier ge-



recht werden konnte, darüber ist sich der Verfasser selbst klar gewesen und mag zum Teil mit darin begründet sein, daß manche nützliche neuere Leistung, die aus der Not des Mangels einer strengen Lösung die Tugend einer halbempirischen Behandlungweise machte, bei dem strengen Mathematiker vielleicht nicht volle Sympathie erwecken konnte.

Eine ausführlichere Behandlung haben erfahren: Die Kármánschen Untersuchungen über die Stabilität von Wirbelreihen, die Theorie der Schmierung nach Reynolds-Sommerfeld, die Oseen-Lambschen Arbeiten über die stationäre Bewegung von Kugel und Zylinder mit teilweiser Berücksichtigung der Trägheitsglieder. Besonders erweitert ist das Kapitel „Turbulenz", in welchem den Ähnlichkeitsbetrachtungen breiterer Raum gewidmet und die Sommerfeld-Orrschen Untersuchungen aufgenommen wurden. Ein größerer Abschnitt über den Widerstand tritt völlig neu auf. Hier hätten wir gewünscht, sowohl der Prandtlschen Grenzschichten- als auch der Tragflügeltheorie einen größeren Raum zugesprochen zu sehen. Vielleicht ist es möglich, dem in einer in Aussicht stehenden deutschen Übersetzung Rechnung zu tragen.

Die Ausstattung des Werkes ist vorzüglich. Das Aufsuchen von Paragraphen ist durch Kapitel- und Paragraphenangabe auf jedem Seitenpaar sehr erleichtert, was für deutsche Bücher zur Nachahmung empfohlen sei. L. Schiller.

N. Schmitt, Aufgaben aus der technischen Mechanik für den Schul- und Selbstunterricht. II. Dynamik und Hydraulik. 8⁰. 96 S., 198 Aufgaben und Lösungen, mit zahlreichen Figuren im Text. 2. Auflage, besorgt von G. Wiegner. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner. 1925. = Aus Natur und Geisteswelt, 559. Band. Geb. M. 1.80.

Die Aufgaben sind aus den verschiedensten technischen Anwendungsgebieten geschickt und anregend gewählt. In der Hydraulik vermisse ich Aufgaben mit Berücksichtigung der Reibungswiderstände, die doch in der Praxis von fundamentaler Bedeutung sind. Die Lösungen bedürfen in bezug auf Korrektheit und Verständlichkeit noch einer gewissen redaktionellen Überarbeitung. Im Interesse der „Dimensionen" ist auch das spezifische Gewicht des Wassers, wenn es auch = 1 ist, in den Gleichungen zum Ausdruck zu bringen. Dann werden auch Paradoxa verschwinden, wie sie in Lösung 163 und 164 auftreten, wo links eine Arbeit und rechts m^4 (sic!) steht. L. Schiller.

F. Kottje, Erkenntnis und Wirklichkeit. Untersuchungen über die metaphysischen Grundlagen der organischen und anorganischen Natur. Heft 2 der Beihefte zu den Annalen der Philosophie und philosophischen Kritik. Gr.-8⁰. VIII u. 185 S. Leipzig, F. Meiner. 1926. M. 6.—.

Das Problem der Erkenntnis und deren Beziehung zur Wirklichkeit ist für Kottje ein metaphysisches und kann nach seiner Ansicht nur auf Grund eines „geläuterten Begriffes des Wirkenszusammenhangs" gelöst werden. Bei dem früheren Begriffe des Wirkenszusammenhangs hatte man „die grobmechanische Vorstellung von zwei durch den leeren Raum getrennten und isolierten Körpern vor Augen, bei denen ein Wirkenszusammenhang allein durch äußerliche Berührung zustandekommen kann. Der Zusammenstoß der Körper ist gleichsam nur eine äußere Störung, gegen die sie ihr Wesen siegreich durch Ausgleich ihrer Bewegungsenergien behaupten" (S. 65). In der modernen Physik jedoch „löst sich alles physikalisch Wirkliche in Energiefelder und Energiezentren auf. Bezeichnenderweise hat damit auch der leere Raum in der Physik immer mehr seine irreale trennende Kraft verloren und ist sogar zum Hauptträger aller Kraftbeziehungen geworden. Die ganze Problematik des Ätherbegriffs in der modernen Physik bedeutet im Grunde nur die allmähliche Ausmerzung der Vorstellung des «leeren» Raumes in der materiellen Wirklichkeit" (S. 66). Bisher konnte die Lösung des Erkenntnis-Wirklichkeits-Problems nicht gelingen, weil „das Wirkensverhältnis zwischen Außenwelt und Seele viel zu äußerlich gedacht wurde". „Ganz einfach aber wird diese Lösung, sobald man von einem geläuterten Begriff des Wirkenszusammenhanges ausgeht. Dann wird ohne weiteres verständlich, daß in jeder Wirkung, die ein Individuum empfängt, das ganze Wesen des Wirkenden hineinwirkt, daß in jeder Wirkensbeziehung die aufeinanderwirkenden Glieder sich innerlich durchdringen und man somit im «Erfahren» oder «Erleben» von Wirkungen einer wesentlichen Seite des Wirkenden teilhaftig wird" (S. 67).

Ich habe Kottjes Problemlösung wörtlich zitiert, damit jeder, der daran Geschmack findet, dadurch ermuntert werde, Näheres im Buch nachzulesen.

Außer dieser „metaphysischen Fundierung des Erkenntnisproblems" war es dem Autor darum zu tun, die „metaphysischen Hintergründe der Biologie und Physik" zu enthüllen. Was die Biologie anlangt, so müssen wir — nach seiner Ansicht — „demütig gestehen, daß das Wesen und Wirken des Lebens über alle Vorstellungen und Begriffe unserer Intelligenz hinausgeht" (S. 60). Auch in der Physik wird sehr bald eine solche „demütige" Forschungsmethode Platz greifen müssen, nachdem die bisherige, mehr respektslose Methode zu keinem rechten Resultat geführt hat, wie man des Näheren in den Kapiteln über die „Problematik" der Atomstruktur und die chemische „Problematik" nachlesen kann. Zusammenfassend behauptet Kottje: „Es ist schon deutlich abzusehen, daß die exakte Wissenschaft bald die letzten und äußersten Grenzen ihrer Forschung erreicht haben wird, über die hinaus es keine Physik, sondern nur noch eine Metaphysik gibt. Die Zeit ist somit gekommen, wo es möglich ist, mit dem Materialismus der intellektualistischen Weltanschauung gründlich und endgültig abzurechnen und mit der grauenhaften Oberflächlichkeit der Begriffs- und Vorstellungswelt, wie sie die theoretische Physik seit Jahrhunderten groß gezüchtet hat, aufzuräumen. Es ist wirklich die höchste Zeit, der süffisanten Anmaßung von einseitig mathematisch geschulten Köpfen mit ihrer naiven Überschätzung der Bedeutung der Maßanalyse und der mathematischen Theorie ein Ende zu machen. In einer Zeit, wo in immer breiterem Umfange die wunderbaren okkulten Erscheinungen und Kräfte einwandfrei erwiesen werden, müßte doch auch den oberflächlichsten Köpfen langsam das Bewußtsein aufdämmern, daß die wegen ihrer Exaktheit so viel gerühmte und gefeierte physikalische Wissenschaft sich nur in den untersten Niederungen der Wirklichkeit bewegt, daß sie nur die alleräußerste Oberfläche der Erscheinungen mißt und berechnet und daß der mathematische Scharfsinn über das metaphysische Wesen selbst der einfachsten materiellen Erscheinungen nichts auszusagen vermag" (S. 124). Der Autor kommt zu dem Schluß, „daß auch die tote

anorganische Materie in metaphysische Tiefen hinabreicht, die sich der Anschauung unseres Intellekts entziehen". (S. 172).

Auffallend bei der Lektüre ist folgende stilistische Eigenheit des Buches: Kottje benützt mit Vorliebe das Wort „Problematik", wo wir einfach „Problem" sagen würden. So handelt beispielsweise Kapitel 1 von „der metaphysischen Natur der erkenntnistheoretischen Problematik", Kapitel 2 handelt vom „Zusammenhang von Leben und Erkennen in Beziehung zur Problematik des organischen Werdens und Gestaltens", auf Seite 66 wird von der „Problematik des Begriffes der Masse und der Energie" gesprochen, usw. usw. Warum sagt er „Problematik" und nicht einfach „Problem"? Was ist das „Problematik"? Man ist versucht, zu antworten: Es ist die Kunst, Probleme zu erfinden, die keine sind. In der Tat ist das Buch von Problemen dieser Art angefüllt, was Niemanden wundern wird, der die obige Kapuzinade gegen die theoretische Physik gelesen hat. Als ein Scheinproblem enthüllt sich insbesondere das im Schlußkapitel behandelte Problem vom „biozentrischen Aufbau der Materie".

Hier wird der Nachweis geführt, daß zwischen den Eigenschaften der toten, anorganischen und den Bedürfnissen der lebendigen, organischen Materie eine Art von prästabilierter Harmonie besteht. Betrachten wir das Beispiel des Wassers: Da die Lebewesen Wasser benötigen, so ist natürlich a priori klar, daß dieses Eigenschaften haben muß, die zur Aufrechterhaltung des Lebens geeignet sind. Es heißt daher, Problematik treiben, wenn man fragt, ob das Wasser zur Aufrechterhaltung des Lebens geeignet ist. Das ist seit prähistorischen Zeiten keine Frage mehr. Für Kottje jedoch ist diese Frage erst durch die im Jahre 19 4 erschienenen Untersuchungen von Henderson in seinem Buche „Die Umwelt des Lebens" (Wiesbaden bei Bergmann) beantwortet worden. Gegenstand dieses Buches ist — nach Kottjes Meinung nämlich — die „spezielle Untersuchung der besonderen physikalisch-chemischen Konstanten der lebenswichtigen Stoffe in bezug auf ihre etwaige spezifische Eignung für die Bedürfnisse des Organischen". Nun meine ich, daß die spezifische Eignung „lebenswichtiger" Stoffe keine „etwaige", sondern eine fraglos vorhandene ist, d. h. daß die Behauptung von der Eignung lebenswichtiger Stoffe ein analytisches Urteil ist. In Wirklichkeit ist es natürlich Henderson auch gar nicht eingefallen, etwas so Selbstverständliches beweisen zu wollen, sondern er wollte feststellen, welche Eigenschaften der lebenswichtigen Stoffe es sind, die sie für die Aufrechterhaltung des Lebens geeignet machen. Die metaphysischen Konsequenzen, die Kottje aus Hendersons Untersuchungen zieht, hätte man also schon in prähistorischen Zeiten ziehen können, und hat es auch getan — nämlich in den Religionen, die den Menschen zum Mittelpunkt der Welt machen. Die metaphysische „Theorie" Kottjes ist in dem Satze enthalten, daß „es ein und derselbe kosmische Prozeß ist, der die materielle Wirklichkeit höher gestuft hat und zugleich in ihr die lebendigen Organismen zur Entwicklung brachte" (S. 184). Ich finde, daß diese metaphysische Theorie Ähnlichkeit hat mit der Theorie, die im ersten Buch Mose, im ersten Kapitel, enthalten ist: Auch dort wird durch denselben „kosmischen Prozeß" die materielle Welt aus dem Chaos aufgebaut, und zugleich in ihr die Lebewelt zur Entwicklung gebracht.

Leider ist aber die Harmonie zwischen dem Organischen und dem Anorganischen keine ideale, und so muß Kottje neben Gott den Teufel setzen, d. h. neben dem einheitlichen „kosmischen Prozeß", eine „tragische Zerrissenheit des Weltgrundes" annehmen, durch welche die „Disharmonien in der organischen Entwicklung" (S. 184) erklärt werden.

Heinrich Löwy.

R. Schmid, Physikalisches Meßpraktikum für Schüler der obersten Klassen von Mittelschulen sowie für Mediziner und Biologen. Gr. 8⁰. VI u. 47 S. mit 40 Abbildungen. Leipzig u. Wien, Franz Deuticke. 1926. Geb. M. 2.—.

Der Verfasser meint im Vorwort, es gebe noch keine Sammlung physikalischer Übungen, die nur auf österreichische Erzeugnisse Bezug nimmt. Allein selbst wenn man darin einen Mangel sieht, so ist das vorliegende Heft gewiß nicht geeignet, diese Lücke auszufüllen. Der geringe Umfang der Schrift gebot natürlich eine Auswahl, aber man kann nicht behaupten, daß sie besonders glücklich ausgefallen sei. Denn der Leser gewinnt geradezu den Eindruck, als sei ein physikalisches Meßpraktikum um des Messens selber oder gar nur um einiger Apparate willen da, nicht aber, um mit Hilfe des Messens die Naturerkenntnis oder ihre technische Anwendung zu fördern. Irgendeinen leitenden Gedanken in der Stoffanordnung erkennt man nicht. Der Ausdruck ist vielfach unklar, ganz unzulänglich sind z. B. die Versuche „Wärmestrahlung" und „Wärmeleitung" (S. 29 u. 30) beschrieben, bei der Seilwellengeschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{T}{m}}$ ist m falsch definiert, auf S. 33 u. 35 ist von der „Stromstärke eines Elements" die Rede usw. Die Figuren sind mäßig, einige stimmen nicht zum Text. (Fig 8 z. B.).

E. Nies.

R. Lang, Experimentalphysik. IV. Band. Lehre vom Licht. 110 S. mit 90 Fig. im Text. (Sammlung Göschen. Nr. 614.) Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter & Co. 1925. M. 1.25.

Elementare und leichtverständliche, durch klare schematische Zeichnungen unterstützte Darstellung der experimentellen Optik, die den Leser mit den wichtigsten einschlägigen Erscheinungen bekannt macht.

Harry Schmidt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Budapest Dr. Ferdinand Gimesei für Chemie der Kolloide.

Ernannt: Der Privatdozent der Meteorologie an der Technischen Hochschule Charlottenburg (früher Universität Frankfurt a. M.) Dr. Harald Koschmieder zum Direktor des Staatlichen Observatoriums in Danzig, der Privatdozent an der Universität Münster Dr. Erich Kamke zum a. o. Professor der Mathematik an der Universität Tübingen, der a. o. Professor an der Universität Graz Dr. Ernst Philippi zum ord. Professor der Chemie an der Universität Innsbruck.

Vom Lehramt zurück: Der a. o. Professor der Physik an der Universität Leipzig (z. Z. in Amerika) Dr. Edgar Lilienfeld.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.- berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 22. Ausgegeben am 15. November 1926. 27. Jahrgang.

No. 722. Printed in Germany.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Vorträge und Diskussionen von der 89. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf:

Besprechungen:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 22. | 15. November 1926. | 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 24 am 5. Dezember 1926.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Eindeutigkeit der Lösung der Maxwellschen Gleichungen.

Von A. Rubinowicz.

Der von H. Weber[1]) angegebene Beweis für die Eindeutigkeit der Lösung der Maxwellschen Gleichungen zeigt, daß durch die Vorgabe des Anfangszustandes von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ in dem ganzen Gebiete, für das die Lösung gesucht wird, für alle folgenden Zeiten in diesem Gebiete die beiden Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ eindeutig bestimmt sind. Wenn auch dieser Satz hinreicht, um festzustellen, ob bei einem vorgegebenen Problem eine ins Auge gefaßte Lösung wirklich die gesuchte ist, trägt er für den Physiker doch etwas Unbefriedigendes an sich. Setzen wir etwa den Fall voraus, daß wir es mit einem sich ins Unendliche erstreckenden Gebiete zu tun haben. Da es für den Physiker feststeht, daß sich die elektromagnetischen Zustände mit einer endlichen Geschwindigkeit ausbreiten, so ist es ihm klar, daß zu einer bestimmten Zeit t in einem bestimmten Raumpunkte P die Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ nur durch die in einem gewissen endlichen Gebiete liegenden Anfangswerte und Randbedingungen verursacht sein können. Der Eindeutigkeitsbeweis müßte sich demnach so führen lassen, daß er dieser Tatsache Rechnung trägt. Daß dies in der Tat möglich ist, soll im folgenden gezeigt werden. Dieser Nachweis ist für den Physiker deshalb von Interesse, weil er ganz streng und dabei ganz einfach zeigt, daß sich die elektromagnetischen Vorgänge mit der Geschwindigkeit $\frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$ (Frontgeschwindigkeit) ausbreiten.

Wir betrachten im folgenden einen elektromagnetischen Vorgang, der sich im ganzen unendlichen Raume abspielt. Er sei bestimmt durch die Maxwellschen Gleichungen

$$\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial t}+\frac{4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E}=\operatorname{curl}\mathfrak{H},\quad -\frac{\mu}{c}\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial t}=\operatorname{curl}\mathfrak{E};$$
$$\operatorname{div}\varepsilon\mathfrak{E}=4\pi\varrho,\qquad \operatorname{div}\mu\mathfrak{H}=0,\quad (1)$$

wobei wir voraussetzen, daß ε, μ und σ gegebene stetige Funktionen der Raumkoordinaten x, y, z sind.

Unser Eindeutigkeitsbeweis gründet sich nun ebenso wie der H. Webersche auf eine Anwendung des Energiesatzes (Zeitkomponente der Divergenzrelation des Energie-Impulstensors):

1) Riemann-Weber, Die partiellen Differentialgleichungen d. math. Physik, IV. Aufl., Bd. I, S. 390. Braunschweig 1900.



$$\operatorname{div} \mathfrak{S} + \frac{\partial W}{\partial t} = - Q,$$

$$\left(\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}],\ W = \frac{\varepsilon}{8\pi}\mathfrak{E}^2 + \frac{\mu}{8\pi}\mathfrak{H}^2,\ Q = \sigma \mathfrak{E}^2\right) \quad (2)$$

und unterscheidet sich von dem H. Weberschen nur durch die Wahl des raumzeitlichen Gebietes, über das die Relation (2) integriert wird.

H. Weber integriert (2) über das Gebiet: „Ganzer unendlicher Raum, Zeitintervall zwischen zwei gegebenen Zeitmomenten t_0 und t_1“, wo t_0 der Zeit entspricht, für die die Anfangswerte vorgeschrieben sind und $t_1 > t_0$ einen späteren Zeitmoment bezeichnet. Wir wollen dagegen, um dem unerwünschten Ergebnisse zu entgehen, daß die Eindeutigkeit gleichzeitig für den ganzen Raum dargetan wird, (2) über ein in der nachstehenden Weise bestimmtes raumzeitliches Gebiet K integrieren:

Zur Zeit $t = t_0$ denken wir uns im x, y, z-Raume durch $f_0(x, y, z) = 0$ ein Gebiet R_0 begrenzt. Im x, y, z, t-Raume errichten wir nun in jedem Punkte $t = t_0, f_0(x, y, z) = 0$ als Spitze, einen aus geodätischen Nullinien des Linienelementes

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - \frac{c^2}{\varepsilon\mu} dt^2$$

bestehenden Lichtkegel, d. h. einen charakteristischen Kegel der Wellengleichung:

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = \Delta\varphi, \quad (3)$$

Die Gesamtheit aller dieser Lichtkegel bildet dann zwei Hüllflächen (Wellenflächen), die der Differentialgleichung:

$$(f_x)^2 + (f_y)^2 + (f_z)^2 - \frac{\varepsilon\mu}{c^2}(f_t)^2 = 0 \quad \left(f_x = \frac{\partial f}{\partial x}, \cdots\right) \quad (4)$$

genügen[1]). Die eine dieser Hüllflächen (sie werde im folgenden einfach mit $f(x, y, z, t) = 0$ bezeichnet) ist dann so beschaffen, daß sie für Zeiten, die t_0 nachfolgen $(t > t_0)$ aber t_0 hinreichend nahe benachbart sind[1]), für $t = \text{const.}$ im x, y, z-Raume einem Gebiete R entspricht, das zur Gänze innerhalb R_0 gelegen ist, während die andere Hüllfläche zu allen Zeiten $t > t_0$ im x, y, z-Raume ein Gebiet begrenzt, das R_0 in seinem Innern enthält.

Wählen wir nun einen t_0 hinreichend benachbarten Zeitmoment $t_1 > t_0$, so wollen wir als Gebiet K den von $t = t_0$, $t = t_1$ und $f(x, y, z, t) = 0$, im x, y, z, t-Raume begrenzten Bereich bezeichnen. Das durch $f(x, y, z, t_1) = 0$, also durch die Wellenfläche zur Zeit t_1 im x, y, z-Raume begrenzte Gebiet heiße dann R_1. Ein besonders einfaches Raumgebiet K erhalten wir, falls wir für f einen Lichtkegel wählen. Der Raum K besteht in diesem Falle sozusagen aus einem vierdimensionalen Kegelstumpf.

Wir integrieren nun (2) über irgendein solches Gebiet K und erhalten:

$$\int\limits_K \left(\operatorname{div}\mathfrak{S} + \frac{\partial W}{\partial t}\right) d\tau = - \int\limits_K Q\, d\tau$$

$$(d\tau = dx\, dy\, dz\, dt).$$

Bezeichnen wir mit F die gesamte Begrenzung von K und wenden auf die linke Seite der letzten Relation den Gaußschen Satz an, so wird:

$$\int\limits_F \{S_x \cos(N, x) + S_y \cos(N, y) + S_z \cos(N, z) + W \cos(N, t)\}\, dF = - \int\limits_K Q\, d\tau, \quad (5)$$

wo dF ein Element der Begrenzung F und N die zugehörige äußere Normale bedeutet.

Das in (5) auftretende Flächenintegral (es heiße I) wollen wir nun für die einzelnen Begrenzungsflächen, aus denen F besteht, berechnen. Bezeichnen wir mit R_0, R_1 und F_L die Teile von F, die in den Ebenen $t = t_0$, $t = t_1$ und in der Fläche $f(x, y, z, t) = 0$ gelegen sind und dementsprechend mit I_{t_0}, I_{t_1} und I_{F_L} die Anteile, die diese Flächenstücke zu I beisteuern, so wird:

$$I = I_{t_0} + I_{t_1} + I_{F_L}$$

1) Ohne ausdrückliches Zurückgreifen auf die Charakteristikentheorie läßt sich die Differentialgleichung (4) wie folgt ableiten: Nimmt man an, daß $v = c/\sqrt{\varepsilon\mu}$ die Geschwindigkeit darstellt, mit der eine Wellenfläche

$$f(x, y, z, t) = 0$$

senkrecht zu ihrer Normalenrichtung im x, y, z-Raume (Huygenssches Enveloppenprinzip) fortschreitet, so werden die Komponenten v_x, v_y, v_z von v gegeben durch

$$(\alpha) \qquad v_x = v \cdot f_x / (f_x^2 + f_y^2 + f_z^2)^{1/2}, \cdots$$

Liegt nun ein Punkt x, y, z auf der Wellenfläche

$$f(x, y, z, t) = 0,$$

so muß, wenn die Wellenfläche in der Richtung ihrer Normalen im x, y, z-Raume mit der Geschwindigkeit v fortschreitet, auch der Punkt

$$x + v_x dt,\ y + v_y dt,\ z + v_z dt,\ t + dt$$

auf der Wellenfläche liegen, d. h. der Gleichung

$$f(x + v_x dt,\ y + v_y dt,\ z + v_z dt,\ t + dt) = 0$$

genügen. Daraus folgt aber unmittelbar die Relation

$$f_x v_x + f_y v_y + f_z v_z + f_t = 0,$$

die mit Rücksicht auf (α) die Differentialgleichung (4) ergibt.

1) Eine solche Wellenfläche verkleinert sich zunächst mit wachsender Zeit, um sich dann sozusagen umzustülpen und sich dann wieder zu vergrößern. Der x, y, z, t-Raum wird daher durch die Wellenfläche $f(x, y, z, t) = 0$ in drei Gebiete geteilt, die im Spezialfalle, wo $f(x, y, z, t) = 0$ durch einen Lichtkegel gegeben wird, dem vom Vor- und Nachkegel eingeschlossenen Raume und dem Zwischengebiete entsprechen. Die Einschränkung, t sei hinreichend nahe an t_0 gelegen, soll dann bedeuten, daß $t = \text{const.}$ den dem Nachkegel entsprechenden Teil von $f(x, y, z, t) = 0$ schneidet. Das durch $t = \text{const.}$ im x, y, z-Raume bestimmte Gebiet R soll dabei ausschließlich durch die Punkte dieses Teiles der Fläche $f(x, y, z)\, t = 0$ begrenzt werden.



und wir erhalten für die drei rechts stehenden Integrale die folgenden Ausdrücke:

1. In der Ebene $t = t_0$ ist: $\cos(N,x) = \cos(N,y) = \cos(N,z) = 0$, $\cos(N,t) = -1$ und $dF = dx\,dy\,dz$. Daher wird:

$$I_{t_0} = -\int_{R_0} W|_{t_0}\, dx\,dy\,dz. \tag{6}$$

2. In der Ebene $t = t_1$ wird analog:

$$I_{t_1} = +\int_{R_1} W|_{t_1}\, dx\,dy\,dz. \tag{7}$$

3. In der Fläche $f(x,y,z,t) = 0$ ist es notwendig, die Verhältnisse ein wenig näher zu betrachten. Zunächst haben wir mit Rücksicht auf (4):

$$\left.\begin{aligned} \cos(N,x) &= \frac{f_x}{(f_x^2 + f_y^2 + f_z^2 + f_t^2)^{1/2}} = \\ &= \frac{f_x}{f_t\left(\frac{\varepsilon\mu}{c^2} + 1\right)^{1/2}}, \ldots, \\ \cos(N,t) &= \frac{1}{\left(\frac{\varepsilon\mu}{c^2} + 1\right)^{1/2}}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die ersten drei dieser Ausdrücke lassen sich nun durch die Richtungskosinus im x, y, z-Raume ausdrücken. Die Fläche $f = 0$ schneidet den x, y, z-Raum zur Zeit t in einer zweidimensionalen Fläche F_t, die durch $F_t \equiv f(x,y,z,t) = 0$ gegeben wird, falls man hier t als Konstante ansieht. Die Richtungskosinus der äußeren Normalen n an diese Fläche sind nun mit Rücksicht auf (4) bestimmt durch:

$$\cos(n,x) = \frac{f_x}{(f_x^2 + f_y^2 + f_z^2)^{1/2}} = \frac{f_x}{f_t \frac{\sqrt{\varepsilon\mu}}{c}}, \ldots$$

Es wird daher:

$$\cos(N,x) = \cos(n,x)\frac{1}{\left(1 + \frac{c^2}{\varepsilon\mu}\right)^{1/2}}, \ldots$$

Bezeichnen wir mit $d\sigma$ das Oberflächenelement der Fläche F_t im x, y, z-Raume, so ist

$$dF = d\sigma\, dt / \sin(N,t)$$

oder nach (8):

$$dF = d\sigma\, dt\left(1 + \frac{c^2}{\varepsilon\mu}\right)^{1/2}.$$

Somit ergibt sich:

$$I_{F_t} = \int_{t_0}^{t_1} dt \int_{F_t}\left(\mathfrak{S}_n + \frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}} W\right) d\sigma. \tag{9}$$

Die Relation (5) geht daher nach (6), (7) und (9) über in:

$$\left.\begin{aligned} -\int_{R_0} W|_{t_0}\, dx\,dy\,dz + \int_{R_1} W|_{t_1}\, dx\,dy\,dz + \\ + \int_{t_0}^{t_1} dt \int_{F_t}\left(\mathfrak{S}_n + \frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}} W\right) d\sigma + \\ + \int_K Q\, dx\,dy\,dz\,dt = 0. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Bemerken wir nun, daß $\frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}} W - |\mathfrak{S}| \geqq 0$ ist, und daher in der letzten Beziehung alle Terme mit Ausnahme des ersten positiv sind, so läßt sich nach dem üblichen Verfahren sogleich schließen, daß durch die zur Zeit t_0 in dem endlichen Gebiete R_0 vorgegebenen Anfangswerte die beiden Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ zur Zeit t_1 in dem Gebiete R_1 eindeutig bestimmt sind. Nehmen wir nämlich an, daß es zwei Lösungen $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{H}_1$ und $\mathfrak{E}_2, \mathfrak{H}_2$ gäbe, die beide dem gleichen Anfangszustande zur Zeit t_0 in R_0 entsprächen und setzen wir $\mathfrak{E}_1 - \mathfrak{E}_2 = \mathfrak{E}^*$, $\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2 = \mathfrak{H}^*$, so bilden $\mathfrak{E}^*, \mathfrak{H}^*$ eine Lösung der Maxwellschen Gleichungen, auf die die Relation (10) anwendbar ist. Versehen wir nun die in (10) auftretenden Größen, falls sie mit $\mathfrak{E}^*$ und $\mathfrak{H}^*$ gebildet werden, mit einem Stern, so gilt mit Rücksicht auf $W^*|_{t_0} = 0$ die Relation:

$$\int_{R_1} W^*|_{t_1}\, dx\,dy\,dz + \int_{t_0}^{t_1} dt \int_{F_t}\left(\mathfrak{S}_n^* + \frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}} W^*\right) d\sigma + \int_K Q^*\, dx\,dy\,dz\,dt = 0.$$

Diese Beziehung kann aber nur bestehen, wenn alle Integranden in ihren Integrationsgebieten verschwinden. Insbesondere muß also in R_1 der Ausdruck $W^*|_{t_1} = 0$ sein, d. h. es müssen zur Zeit t_1 in dem Raume R_1 die beiden Vektoren $\mathfrak{E}^*$ und $\mathfrak{H}^*$ verschwinden. Damit ist das nachstehende Eindeutigkeitstheorem bewiesen:

Durch die zur Zeit t_0 in dem Raume R_0 vorgegebenen Anfangswerte von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ sind zur Zeit $t_1 \geqq t_0$ die Werte dieser beiden Vektoren eindeutig bestimmt in einem Raume R_1, der zur Zeit t_1 von der Wellenfläche begrenzt wird, die von der Begrenzung von R_0 zur Zeit t_0 mit der Geschwindigkeit $\frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$ nach dem Inneren dieses Raumes fortzuschreiten beginnt.

Hat man irgendein geeignetes $t_1 > t_0$ gewählt, so kann man zur Abgrenzung des Raumes K auch jedes der Ungleichung $t_1 \geqq t_1' > t_0$ entsprechende t_1' verwenden. Daraus folgt aber, daß die Lösung der Maxwellschen Gleichungen (1) im x, y, z, t-Raume in dem

ganzen Gebiete K durch die zur Zeit t_0 in dem Raume R_0 vorgegebenen Anfangswerte eindeutig bestimmt ist. Insbesondere ergibt sich im Falle, wo wir für die Fläche einen Lichtkegel wählen, daß $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ im ganzen Innern eines Kegels eindeutig festgelegt sind, dessen Mantelfläche aus dem Nachkegel und dessen Basis aus den im Innern dieses Nachkegels gelegenen Punkten $t = t_0$ gebildet wird, wenn auf der Basis die Anfangswerte vorgeschrieben sind.

Schließlich sei noch bemerkt, daß sich alle Verallgemeinerungen (z. B. Auftreten von Lichtquellen, Randbedingungen, von Unstetigkeiten in den Materialkonstanten und Anfangswerten) der obigen Überlegungen auf dem gleichen Wege wie beim H. Weberschen Beweise durchführen lassen.

(Eingegangen 17. September 1926.)

Zur elektrostatischen Theorie anomaler Flüssigkeiten.

Von J. J. Bikerman.

Als die wichtigsten Anomalien der „assoziierenden" Flüssigkeiten dürfen wohl ihre zu geringe Oberflächenspannung (Abweichung von des Eötvösschen Regel) und ihr zu geringer Dampfdruck (Abweichung von der van der Waalsschen Regel) gelten. Eine gleichzeitige Herabsetzung der Dampf- und Oberflächenspannung einer Flüssigkeit tritt aber — wie bekannt — auf, wenn ihre Oberfläche elektrisiert wird[1]). Es lag also die Annahme nahe, daß die „assoziierenden" Flüssigkeiten sich von den normalen durch gar keine Assoziation unterscheiden, vielmehr dadurch, daß ihre Oberfläche Sitz eines zur Oberfläche senkrechten elektrischen Feldes ist[2]). Die Berechnung wurde früher für den Fall durchgeführt, daß die Dielektrizitätskonstante unendlich groß ist und das elektrische Feld dementsprechend völlig in der Dampfphase liegt. Im Folgenden wird angenommen, daß die Dielekrizitätskonstante der Flüssigkeit einen endlichen Wert ε hat und daß das elektrische Feld bzw. sein die Oberflächenspannung beeinflussender Anteil sich in der Flüssigkeit befindet.

Unter diesen Bedingungen beträgt der aus der Flüssigkeit nach außen wirkende Druck

$$q = \frac{\varepsilon\,(\varepsilon - 1)}{8\pi} \cdot \mathfrak{E}^2 \qquad (1)$$

($\mathfrak{E}$ = Feldstärke). Der der Oberflächenspannung entgegenarbeitende senkrecht zum Feld gerichtete Druck ist $\frac{\varepsilon}{8\pi} \cdot \mathfrak{E}^2$, so daß die vom Feld herrührende Verminderung der Oberflächenspannung

$$\gamma_e = \frac{\varepsilon}{8\pi} \cdot \mathfrak{E}^2 \cdot \delta \qquad (2)$$

ist, wenn δ die Dicke der Oberflächenschicht bedeutet.

Die Verbindung zwischen q und γ_e einerseits und den beobachteten Anomalien der „assoziierenden" Flüssigkeiten andererseits wird (wie früher) durch die Beziehungen

$$\frac{RT}{V_0} \ln \frac{p_1}{p_0} = q - \frac{\beta}{2} q^2$$

und

$$\gamma' = \gamma_0 - \gamma_e$$

hergestellt. R = die Gaskonstante pro Mol, T die absolute Temperatur, V_0 das Molvolumen bei T, β die Kompressibilität, p_1 die tatsächliche Dampfspannung, p_0 die Dampfspannung der normalen Substanz unter gleichen Bedingungen, γ' die tatsächliche Oberflächenspannung, γ_0 die Oberflächenspannung der normalen Substanz unter gleichen Bedingungen. Bezüglich der (ziemlich hypothesenfreien, aber nicht sehr genauen) Berechnung von p_0 und γ_0 muß auf die frühere Abhandlung verwiesen werden.

In der nachstehenden Tabelle findet man die sich aus (1) und (2) ergebenden $\mathfrak{E}$- und δ-Werte, sowie ihr Produkt, d. h. die Potentialdifferenz zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf, $\mathfrak{E} \cdot \delta = \varphi$, und schließlich die Größe $\varphi / (\varepsilon - 1)$, die nach der Coehnschen[1]) Regel temperaturunabhängig sein soll.

Die Berechnungen erstrecken sich auf schon früher besprochene Alkohole und auf das ganze Temperaturgebiet, für welches die Dielektrizitätskonstanten bestimmt sind bzw. durch Interpolation ermittelt werden können.

T	$q \cdot 10^{-8}$ dyn/qcm	γ_e dyn/cm	$\mathfrak{E}$ el.-stat. Ein.	$\delta \cdot 10^7$ cm	φ Volt	$\frac{\varphi}{\varepsilon - 1}$
			Methylalkohol			
273	7,13	20,2	3880	9,63	1,12	0,033
293	6,57	17,3	4190	7,95	1,00	0,033
			Äthylalkohol			
273	7,25	11,6	4810	4,41	0,637	0,023
283	6,875	10,8	4950	4,09	0,608	0,023
293	6,47	9,95	5100	3,77	0,577	0,024
303	6,08	9,1	5260	3,45	0,543	0,024
313	5,64	8,2	5370	3,15	0,507	0,023
323	5,225	7,35	5480	2,87	0,472	0,023
333	4,83	6,5	5570	2,59	0,435	0,023
			n-Propylalkohol			
273	6,58	8,95	5290	3,24	0,514	0,022
293	5,83	7,6	5580	2,76	0,462	0,022

1) G. Lippmann, Ann. chim. phys (5) **5**, 494, 1875; R. Blondlot, Journ. de Physique (2) **3**, 442, 1884; N. Schiller, Wied. Ann. (3) **53**, 396, 1894.

2) J. J. Bikerman, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 55, 1923.

1) Coehn und Raydt, Ann. der Physik (4) **30**, 797, 1909.

Nach den Formeln (1) und (2) berechnete δ sind $(\varepsilon - 1)$ mal größer, als die früher gefundenen; sie rücken daher aus den Moleculardimensionen in die eher passenden der Dicken von elektrischen Doppelschichten und von Oberflächenschichten[1]). φ haben sich nur wenig verändert und bleiben deswegen in der richtigen Größenordnung elektrokinetischer Potentialdifferenzen. Die Temperaturkonstanz von $\varphi/(\varepsilon - 1)$ wird bestätigt.

Aus der Formel (1) folgt übrigens, daß das normale Verhalten „normaler" Flüssigkeiten mit der Existenz eines Oberflächenfeldes von der Größe des für die „assoziierenden" Substanzen berechneten gut vereinbar ist, wenn nur die ε des normalen Stoffes klein ist, was im allgemeinen ja zutrifft.

1) S. bei Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 419ff.

Berlin, Deutsche chem. Ges.

(Eingegangen 30. September 1926.)

Optische Bestimmung der Dicke einer Oberflächenschicht.

Von H. Schulz.

Kürzlich haben die Herren Sissingh und Groosmuller in dieser Zeitschrift[1]) eine Erweiterung der Theorie der Oberflächenschichten gegeben, die an die Drudeschen Arbeiten anschließt, und vor allem die experimentell beobachtete Differenz zwischen Polarisationswinkel Ip und Haupteinfallswinkel I erklären soll. Dies ist durch Berücksichtigung der zweiten Potenzen von d/λ, also des Verhältnisses der Dicke der Oberflächenschicht zur Wellenlänge, auch gelungen. Auf diese Möglichkeit ist schon durch Kynast[2]) hingewiesen worden, doch habe ich bereits im Jahre 1916[3]) darauf aufmerksam gemacht, daß die von Rayleigh[4]) beobachtete Umwandlung von „positiver" Reflexion in „negative" durch Druck, nicht durch die Wirkung isotroper Oberflächenschichten verursacht sein kann und die im Anschluß an Rayleighs Beobachtungen ausgeführten Arbeiten von Lummer und Sorge[5]), sowie von Volke[6]) haben den Zusammenhang mit molekularen Druckwirkungen vermuten lassen, die in den Drudeschen Annahmen unberücksichtigt geblieben sind. Die Annahme anisotroper Oberflächenschichten ist auch schon von Schmidt[1]) und Hebeker[2]) gemacht worden.

Setzt man aber das Vorhandensein von Molekularspannungen in der Oberfläche voraus, so findet man ohne weitere Annahmen für den Haupteinfallswinkel

$$\operatorname{tg} I = n\left\{1 - \frac{k}{1+n^2}\left[n^2(p - \mu[p+q]) + q - 2\mu p\right]\right\} \tag{1}$$

wobei k eine Konstante ist, die die Kompression in der Grenzfläche darstellt, μ die Querkontraktion ist und p und q die Neumannschen elastisch-optischen Konstanten darstellen, die für die Bleiglasreihe mit ausreichender Genauigkeit bekannt sind.

Für den Elastizitätskoeffizienten ε_0 ergibt sich eine Abhängigkeit vom Einfallswinkel in der Form

$$\varepsilon_0 = \frac{\sqrt{1+n^2}}{2(1-n^2)}\left\{(q-p)(\mu+1)\left(1 - \frac{2\sin^2\alpha}{n^2}\right) + [p - \mu(q+p)]n^2 - 1)\right\}\int\frac{K(x)\,dx}{\lambda} \tag{2}$$

oder für den Polarisationswinkel

$$\varepsilon_0 = -\frac{1}{2\sqrt{1+n^2)}}\left\{n^2[p - \mu(q+p)] + q - 2\mu p\right\}\int\frac{K(x)\,dx}{\lambda}. \tag{2a}$$

Da nun für das von Sissingh und Groosmuller benutzte Flintglas durch Interpolation aus den Pockelsschen Werten

$$\mu = 0{,}223$$
$$p = 0{,}326$$
$$q = 0{,}240$$

wird und näherungsweise

$$k\,d > \int K(x)\,dx \sim \frac{k\,d}{2}$$

gesetzt werden kann, so wird

$$\operatorname{tg} I = n\left\{1 + \frac{8\lambda\varepsilon_0}{3d\sqrt{1+n^2}}\right\} \tag{3}$$

und für eine mittlere Wellenlänge ($\lambda = 589$ mm)

$$\varepsilon_0 = -\frac{k\,d}{\lambda}\cdot 0{,}1219. \tag{4}$$

Unter Verwendung der Beobachtungsergebnisse für das polierte Flintprisma ergibt sich

1) R. Sissingh und J. Th. Groosmuller, Physik. Zeitschr. **27**, 518—522, 1926.
2) R. Kynast, Inaug.-Diss. Breslau 1906.
3) H. Schulz, Verhandlungen d. Deutsch. Phys. Ges. 1916, S. 384—396.
4) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) **16**, 144, 1908.
5) O. Lummer und K. Sorge, Ann. d. Phys. (4) **31**, 325—342, 1910.
6) M. Volke, Inaug.-Diss. Breslau 1909; Ann. d. Phys. (4) 31, 609—632. 1910.

1) K. E. F. Schmidt, Wied. Ann. **51**, 417, 1894; **52**, 75, 1894; **53**, 769, 1894.
2) O. Hebeker, Inaug.-Diss. Göttingen 1912.

dann für die Dicke d der natürlichen Oberflächenschicht

bei $\lambda = 657$ mm $\quad d = 2{,}99 \cdot 10^{-6}$ mm
bei $\lambda = 480$ mm $\quad d = 0{,}84 \cdot 10^{-6}$ mm.

Die mit Hilfe von Formel (3) erhaltenen Werte von d sind also mit denen der angegebenen Arbeit nahezu identisch, obwohl für die Ableitung der Formeln ganz verschiedene Voraussetzungen gemacht worden sind.

Schon der bei beiden Berechnungsarten auftretende Unterschied der Werte d für verschiedene Wellenlänge dürfte darauf schließen lassen, daß weder die natürlichen Oberflächenschichten, noch die künstlichen, durch Adhäsion bedingten allein genügen, um das Phänomen zu erklären, vielmehr müßte stets mit gleichzeitiger Einwirkung beider gerechnet werden. Eine Entscheidung darüber, wie weit die Ursachen wirksam sind, könnte am besten durch Untersuchung von Körpern mit möglichst verschiedenem Brechungsindex getroffen werden, da die Wirkung der natürlichen Oberflächenschicht für $n \sim 1{,}44$ unmerklich werden müßte, da der Elliptizitätskoeffizient für diesen Wert von n verschwindet, der eigenartigerweise auch für den Mittelwert des Brechungsindex der Oberflächenschicht bei starker Elliptizität rechnerisch sich ergibt.

Auf ein weiteres Eingehen auf diese Fragen möchte ich vorläufig verzichten, da es mir nur darum zu tun war, auf die in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten, die von den Herren Sissingh und Groosmuller nicht erwähnt worden sind, hinzuweisen.

(Eingegangen 30. September 1926.)

Zur Erwiderung von Herrn Kolhörster in Heft 17 dieser Zeitschrift.

Von Franz Běhounek.

Wie bekannt habe ich in dieser Zeitschrift[1]) Resultate meiner Messungen von Bleiabsorptionskoeffizienten der sog. durchdringenden Strahlung der Atmosphäre („Hesssche Strahlung") veröffentlicht. Nach diesen Resultaten hat sich der betreffende Koeffizient innerhalb der angegebenen Grenzen der Meßgenauigkeit als gleich dem der radioaktiven Induktionen erwiesen. Dieses Resultat stimmte mit dem von Hoffmann und auch von Millikan überein, da es in seiner Interpretation bedeutet, daß die durchdringende Strahlung der Atmosphäre, wenn sie existiert — was heute als bewiesen angesehen werden kann —, in einer Seehöhe von 739 m nicht eine solche Intensität — nämlich von 2 Ionen — wie gewöhnlich angegeben, sondern höchstens die Hälfte davon hat. Damit stehen nicht nur die zwei zitierten Arbeiten nämlich von Millikan und Hoffmann im Einklang, sondern auch die früheren Druckkammerversuche von Swann und Fruth[1]), die ausdrücklich betonen, daß der sog. Höhenstrahlung ein Ionisationseffekt von höchstens 1 I zugeschrieben werden kann. Herr Kolhörster sucht nun zu zeigen, daß die Bleiabsorptionsversuche bisher keine eindeutigen Resultate gegeben haben und führt in seiner Erwiderung (in der er mich unter anderem auch auf einige, bereits von mir zitierte Arbeiten, aufmerksam macht) im ganzen 8 Aufsätze gegen mich an. Ich will nur folgende Bemerkungen machen:

1. Aus einer einzigen Arbeit, die nur als Bericht (wie Herr Kolhörster, loc. cit. selbst gesteht) veröffentlicht wurde und die noch so sonderbare Resultate gebracht hatte, wie die Arbeit von Gish, zu folgern, daß die Bleiabsorptionsversuche nicht eindeutig sind, kann wohl nicht berechtigt erscheinen.

2. Die erste Hoffmannsche Arbeit[2]) führte zum Resultat, daß die Höhenstrahlung im Meeresniveau mindestens achtmal kleiner an Intensität sein muß, als angenommen[3]). In der zweiten Arbeit[4]), die sich wesentlich nur mit dem Streuungseffekte des Wassers für den Durchgang der γ-Strahlung von RaC beschäftigt, wiederholt Hoffmann in Hinsicht der durchdringenden Strahlung nur das Resultat der vorigen Arbeit und setzt die Intensität dieser Strahlung auf nur 0,1 I im Meeresniveau herab. Die Notiz von Hoffmann in den „Naturwissenschaften"[5]) ist in keinem Widerspruch mit den beiden vorigen Arbeiten von Hoffmann, was die Größe des Effektes der Höhenstrahlung anbelangt. Übrigens ist die Notiz nur Anzeige einer experimentellen Arbeit, die erst erscheinen soll[6]). Ob man von den Hoffmannschen Arbeiten, die unter anderem auch mit derzeit empfindlichstem Elektrometer durchgeführt wurden, sagen kann, daß sie

1) Physik. Zeitschr. 27, 8, 1926.

1) Swann, Bull. Nat. Res. Conc. vol. 3, Nr. 17, S. 69, 1922 und Fruth, Phys. Rev. 22, 109, 1923.

2) Hoffmann, Physik. Zeitschr. 26, 669, 1925.

3) Hoffmann nimmt dabei noch nur 1,4 I als Intensität der ungeschwächten Höhenstrahlung im Meeresniveau an, obwohl Herr Kolhörster einen höheren Wert, nämlich rund 2 I, angibt (W. Kolhörster, Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre, S. 58 u. 59, Hamburg 1924).

4) Hoffmann, Physik. Zeitschr. 27, 291, 1926.

5) Herr Kolhörster meint wohl die Notiz aus dem 25. Heft d. J. (S. 622) der „Naturwissenschaften", da im 14. Heft nichts von Hoffmann enthalten ist.

6) Diese Arbeit ist während der Korrektur erschienen (Ann. d. Phys. (IV) 80, 779, 1926) und hat die früheren Resultate Hoffmanns bestätigt.

„keine eindeutigen Ergebnisse geliefert hätten“ überlasse ich unter Verweisung auf die Originalarbeiten der Beurteilung des Lesers selbst.

Da für die Klärung des Problems, welches die Höhenstrahlung der Atmosphäre noch immer vorstellt, nur die Frage der Eindeutigkeit der Bleiabsorptionsversuche vom Nutzen ist, halte ich die Antwort auf die übrigen Abschnitte der Erwiderung von Herrn Kolhörster für zwecklos.

Prag, Staatl. Radiologisches Institut, den 10. September 1926.

(Eingegangen 14. September 1926.)

Umwandlungsversuche von Quecksilber in Gold bei hohen Stromstärken mit Hilfe einer Hochdruckquecksilberbogenlampe.

Von Fritz Bernhardt.

Der Quecksilberlichtbogen unter höherem Druck ist bisher in der Bogenlampe von Heraeus verwirklicht worden. Diese Lampen brennen unter einem maximalen Druck von 4 Atm. bei durchschnittlich 250 Volt und einem Potentialgefälle von 21 Volt/cm. Die Spannung kann bis 400 Volt und die Stromstärke bis 6,5 Amp. gesteigert werden. Die Temperatur ist durch die angelegte Spannung zu regulieren, kann aber nicht bis zur Schmelztemperatur des Quarzglases gesteigert werden, da das Gefäß außerdem noch den Innendruck auszuhalten hat. Dieser Dampfdruck ist hierbei eine Funktion der Temperatur, kann also nicht unabhängig von der Temperatur reguliert werden. Er ist nach oben hin durch die Innendruckfestigkeit des Quarzglases beschränkt.

Die zu besprechende Hochdrucklampe besteht im wesentlichen aus einem mit Quecksilber gefüllten U-förmig gebogenen Quarzglasrohr, dessen Schenkelverbindungsstelle zu einer Kapillaren (inneres Lumen 2 mm) verengt ist. In die U-Rohrschenkel werden 2 Elektroden eingeführt. Dieses U-Rohr, das also in dieser Form der bekannten Jänickelampe, die bei Atmosphärendruck brennt, gleicht, wird nun in einer Stahlbombe, wie sie von mir an anderer Stelle[1]) beschrieben worden ist, unter allseitigen Flüssigkeits- oder Gasdruck gebracht. Legt man an die offenen Schenkel des U-Rohres eine Stromquelle, deren Zuführungen drucksicher und isoliert durch den Bombenkopf geführt werden, so entsteht in der U-Rohrkapillaren ein Lichtbogen, dessen Temperatur durch die angelegte Spannung, und dessen Druck durch eine mit der Bombe in Verbindung stehende Pumpe unabhängig von der Temperatur reguliert werden kann. Da hierbei das Quarzglas des U-Rohres unter allseitigem Druck steht, kann dieser beliebig bis zur Druckfestigkeit der Stahlbombe, also bis zu einigen tausend Atm. gesteigert werden. Die Temperatur läßt sich bis zur Schmelztemperatur des U-Rohrmateriales unter diesen Drucken steigern. Auf diese Weise kann man den Lichtbogen auch mit hoher Stromstärke beschicken, sofern man nur den Kapillaren des U-Rohres die passende Form gibt. Die Umbiegestellen der U-Rohrschenkel müssen aus besonders dick geblasenem Quarz bestehen, und die kapillare Einschnürung muß sehr gleichmäßig geblasen werden, damit der Lichtbogen beim Zünden sich immer an derselben Stelle bildet und gleichmäßig brennt. Andernfalls zersprengt er sofort die Kapillare. Aus diesem Grunde mußten sehr viele U-Rohre ausprobiert werden. Es gelang schließlich, die U-Rohre so herzustellen, daß man den Lichtbogen beliebig lange brennen lassen konnte; z. B. hat der Lichtbogen in einem Falle $15^1/_2$ Stunden ununterbrochen gebrannt. Der Lichtbogen brannte durchschnittlich unter einem Druck von 600 kg/cm² bei 6 Volt und 400 Amp. Die Länge des Lichtbogens betrug 0,2—0,15 cm; es herrschte also ein Potentialabfall von 30—40 Volt/cm. Der Druck beeinflußte die Elektrodenspannung und die Stromstärke derart, daß eine Drucksteigerung von 1 kg/cm² einen Spannungszuwachs von 0,01 Volt und eine Stromstärkeverminderung von 0,3 Amp. verursachte. Diese Schwankungen konnten aber durch entsprechendes Druckablassen vermieden werden. Der Lichtbogen brannte mit Wechselstrom, der einem Maschinenaggregat entnommen wurde, welches in der oben erwähnten Arbeit beschrieben wurde. Man konnte auch einen abreißenden Lichtbogen einstellen, sofern man nur mit der Minimalspannung arbeitete. Dann entstanden durch das erneute periodische Einsetzen des Lichtbogens beträchtliche Schwankungen bis zu 0,5 Volt und 30 Amp.

Diese Zustände des Quecksilberlichtbogens erschienen nun günstig für Umwandlungsversuche von Quecksilber in Gold. Man konnte vor allen Dingen feststellen, ob die außergewöhnlich hohen Stromstärken einen wesentlichen Einfluß auf die Umwandlung haben. Ferner hatte man langsame Elektronen, einen abreißenden, also stark schwankenden Wechselstromlichtbogen und eine höhere Dampfdichte des Quecksilbers. Es waren alle die Faktoren, die nach Miethe von Einfluß auf die Umwandlung sein sollen, bedeutend vergrößert. Infolgedessen war es möglich, die Ampèrestundenzahl, die nach

[1]) F. Bernhardt, Physik. Zeitschr. 26, 265, 1925.

der neuesten Veröffentlichung von Miethe-Stammreich[1]) den Haupteinfluß auf die Umwandlung haben soll, beträchtlich zu steigern. Diese Zahl konnte bis auf 2125 Ampèrestunden gesteigert werden, während Miethe über Versuche bis zu 50 Ampèrestunden berichtet. Diese Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt:

300 g „Kahlbaumquecksilber wurden einer zweimaligen Vakuumdestillation unterworfen. Der Destillationsapparat wurde vorher sorgfältig mit Salpetersäure und Königswasser gereinigt. Die erste Destillation erfolgte mit einer Wasserstrahlpumpe bei 200⁰; der Rückstand ergab noch minimale Spuren von Gold. Es wurde deshalb ein zweites Mal destilliert und zwar bei 120⁰. Das Destillat wurde dann halbiert und die eine Hälfte dem Blindversuch unterworfen. Das Quecksilber wurde in halogenfreier verdünnter Salpetersäure bei schwacher Erwärmung bis zu einem kleinen Tropfen von ca. $^1/_2$ mm Durchmesser aufgelöst. Dieser Tropfen kam in eine besondere kleine Porzellanschale. Zunächst wurde das Quecksilbersalz in der ursprünglichen Schale langsam verdampft und auf die Restsubstanzen (kleine Verunreinigungen usw.) die Cassiusprobe angewendet, die bei den Blindversuchen negativ ausfiel. Dann wurde der letzte Tropfen Quecksilber sehr langsam und vorsichtig in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und zwar durfte der Tropfen zuletzt nicht in der Schale herumspringen und ebenfalls keine Quecksilbersalzkristalle bilden, die eventuell Gold absorbieren könnten; die Salzlösung durfte also nie zur Sättigung kommen. War der letzte Tropfen auf diese Weise aufgelöst, so wurde das Quecksilbersalz langsam verdampft und die Reste ebenfalls mikroanalytisch untersucht.

Die Mikroanalyse wurde nach dem Verfahren von I. Donau[2]) durchgeführt, auf die mich Herr Prof. Böttger in dankenswerter Weise aufmerksam gemacht hat. Diese Analyse mußte aber erst den obigen Verhältnissen angepaßt werden. Man konnte nicht mit einer gewöhnlichen Boraxperle arbeiten, sondern nur mit mikroskopischen Boraxperlen. Das Goldkörnchen wurde mit einem winzigen Tröpfchen Königswasser benetzt, es löste sich dann das Gold ganz langsam auf. Nachdem die Goldchloridchlorwasserstofflösung ganz eingedampft war, wurde das Salz mit feinstem Boraxstaub bestreut und der Borax über der Bunsenflamme geschmolzen. Man konnte dann selbst bei Goldkörnchen, die unter dem Mikroskop kaum zu sehen waren, mit unbewaffnetem Auge die Purpurfärbung der mikroskopischen Boraxperlchen sehen. Es sei noch erwähnt, daß die Perlenreaktion von I. Donau noch Goldmengen von 0,025 Mikromilligramm nachzuweisen gestattet.

War durch diese Mikroanalyse beim Blindversuch kein Gold nachzuweisen, so wurde die andere Hälfte des Quecksilbers dem Lichtbogen ausgesetzt. Es wurde im ganzen mit drei verschiedenen Quecksilberproben gearbeitet, die ich der Reihe nach mit *Hg* Nr. I, II und III bezeichnen möchte.

Hg Nr. I wurde $2^3/_4$ Stunden einem Lichtbogen von 100 Amp. und 4 Volt bei einem Druck von 150 kg/cm² ausgesetzt; und zwar stand hierbei das U-Rohr unter Kohlensäuredruck. Das Auflösen dieses vom Lichtbogen beeindruckten *Hg* in Salpetersäure und mikroanalytische Behandlung der Restsubstanzen ergab nur schwache Spuren von Gold, die nicht mehr quantitativ erfaßbar waren.

Hg Nr. II wurde unter Wasser einem Druck von 625 kg/cm² ausgesetzt. Auf das Wasser wurde Öl geschichtet, um bessere Dichtung zu erzielen. Der Lichtbogen brannte also unter einem Wasserdruck von 625 kg/cm² $15^1/_2$ Stunden lang bei 135 Amp. und 2,84 Volt; also 2092 Ampèrestunden. Beim Auflösen des letzten *Hg*-Tropfens in Salpetersäure nach oben beschriebener Weise blieb ein nierenförmiges, zunächst nicht rein goldglänzendes Körnchen übrig. Nach vorsichtigem Verdampfen der letzten Spuren Salzes wurde das Körnchen hell goldglänzend und also schon unter dem Mikroskop als Gold erkennbar. Hierauf wurde der Kristall im Gebläse zu einer Kugel zusammengeschmolzen. Der Durchmesser der Kugel konnte im Okularmikrometer des Mikroskops gemessen, und die Menge Goldes zu 0,00081 mg bestimmt werden.

Hg Nr. III stand unter fünf verschiedenen Lichtbogen, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

Zeit (Stunden)	Ampère	Volt	Druck (kg/cm²)	Ampère-Stunden
13	75	5	400	975
1	400	4,5	500	400
$^1/_2$	360	6	650	180
$^1/_4$	280	6,5	600	70
2	250	6,5	550	500

Die gesamte Lichtbogenbeeindruckung beläuft sich also auf 2125 Ampèrestunden. Das Resultat der Analyse ergab dieses Mal 0,0003 mg Gold.

Die Goldausbeute ist also in jedem Fall nur von der Größenordnung der Verunreinigungen und evt. auch als solche im Sinne von Duhme

1) Miethe u. Stammreich, Zeitschr. f. anorg. Chem. 150, Nr. 4, 350—354, 1926.

2) I. Donau, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien. Math.-naturw. Kl., Bd. CXIII, Abtl. IIb, Juni 1904.

und Lotz[1]) zu deuten. Eine Proportionalität zwischen Goldausbeute und der Ampèrestundenzahl konnte nicht gefunden werden.

Ich möchte auch an dieser Stelle dem inzwischen verstorbenen Herrn Geheimrat Des Coudres für die Überlassung der nötigen Mittel, sowie Herrn Prof. W. Böttger für wertvolle chemische Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

1) E. Duhme u. A. Lotz, Wissensch. Veröff. aus d. Siemenskonzern, V. Bd., I. Heft 1926.

Leipzig, Theor.-phys. Institut, Oktober 1926.

(Eingegangen 8. Oktober 1926.)

Eine einfache Bestimmung des Verhältnisses $\mathfrak{H}/\mathfrak{M}$, Horizontalintensität des Erdmagnetismus zum magnetischen Moment eines Stabmagneten.

Von Carl Schmidt.

1. Ein Stabmagnet liege mit seiner Achse im magnetischen Meridian, Nordpol nach Norden. (Fig. 1.) N und S seien die beiden Punkte der Achse, an denen eine unmittelbar neben den Magneten gestellte kleine Bussole sich genau

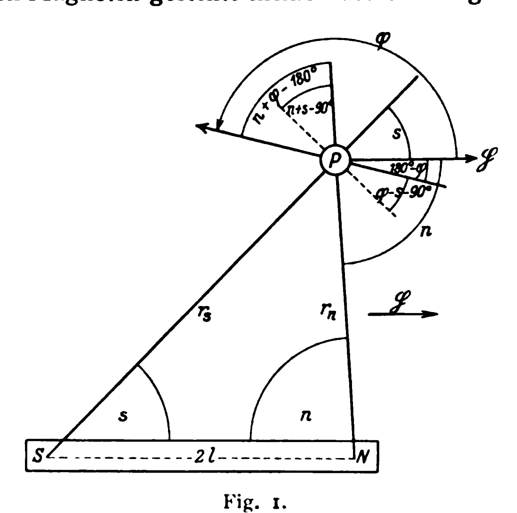


Fig. 1.

senkrecht zur Achse einstellt. Ich will sie im folgenden kurz die Pole nennen. Ihr Abstand voneinander sei $2l$. Im Punkte P des Feldes, der soweit von N und S entfernt sein soll, daß die Richtungen von N nach den beiden Polen einer dort aufgestellten kleinen Zeichenbussole als gleich angesehen werden können, wird diese Bussole mit der Richtung $\mathfrak{H}$ des Erdfeldes einen Winkel φ bilden. Dieser bestimmt sich aus der Gleichgewichtsbedingung zwischen den drei nach dem Coulombschen Gesetz auf die Nadel der Bussole ausgeübten Drehmomenten: $\mathfrak{m}$ Polstärke des Magneten, μ der Nadel, 2λ ihr Polabstand, r_s und r_n die Längen PS und PN, n und s die in Fig. 1 gekennzeichneten Winkel:

$$O = 2\mathfrak{m}\mu\cdot\lambda\sin(\varphi - s)\left(\frac{r_s^2 + \lambda^2\cos^2(\varphi - s)}{(r_s^2 - \lambda^2\cos^2(\varphi - s))^2}\right) + 2\mathfrak{m}\mu\lambda\sin(n+\varphi)\left(\frac{r_n^2 + \lambda^2\cos^2(n+\varphi)}{(r_n^2 - \lambda^2\cos^2(n+\varphi))^2}\right) - 2\mathfrak{H}\mu\lambda\sin\varphi. \quad (1)$$

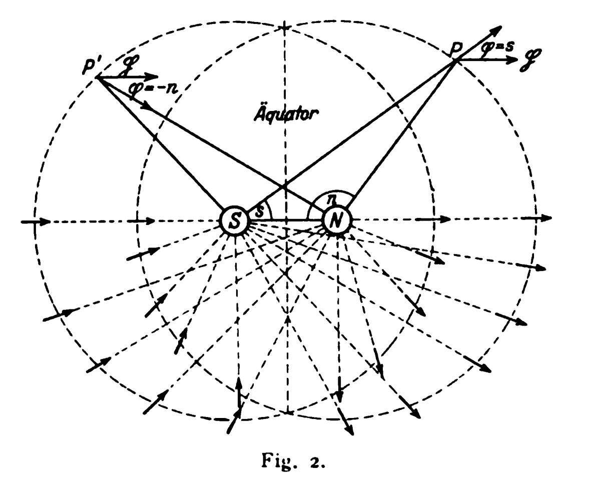


Fig. 2.

Sofern λ^2 neben r_s^2 und r_n^2 vernachlässigt werden kann, vereinfacht sich diese Bedingung nach Weglassung des Faktors $2\mu\lambda$ zu:

$$\frac{\mathfrak{m}}{r_s^2}\cdot\sin(\varphi - s) + \frac{\mathfrak{m}}{r_n^2}\sin(n+\varphi) - \mathfrak{H}\sin\varphi = 0. \quad (2)$$

Diese Gleichung wird besonders einfach, wenn entweder

$$\varphi - s = 0 \quad (3)$$

oder

$$n + \varphi = 0 \quad (3a)$$

ist. Man erhält dann (Fig. 2)

$$\frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{m}} = \frac{\sin(n+s)}{\sin s}\cdot\frac{1}{r_n^2} \quad (4)$$

bzw.

$$\frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{m}} = \frac{\sin(n+s)}{\sin s}\cdot\frac{1}{r_s^2} \quad (4a)$$

und unter Anwendung des Sinussatzes

$$\frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{m}} = \frac{2l}{r_n}\cdot\frac{1}{r_n^2} = \frac{2l}{r_n^3}, \quad (5)$$

d. h.

$$\frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{M}} = \frac{1}{r_n^3}.$$

Und entsprechend

$$\frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{M}} = \frac{1}{r_s^3}. \quad (5a)$$

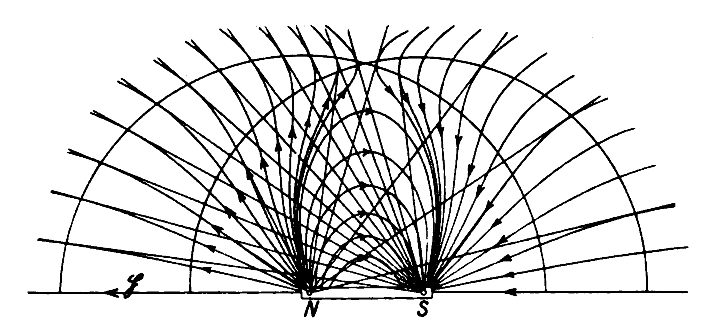


Fig. 3.

Das heißt: Es gibt einen Kreis um den Nordpol, auf dem die Richtung des Feldes (Erdfeld und Magnetfeld) immer mit der Richtung des Radius Vektor nach S übereinstimmt, und einen Kreis mit dem gleichen Radius um S, auf dem die Feldrichtung mit der Richtung nach N übereinstimmt: Die dritte Potenz des reziproken Wertes dieses Radius ist gleich $\mathfrak{H}/\mathfrak{M}$.

In der Figur sind zwei solche Kreise gezeichnet und die Feldrichtungen hineinkonstruiert.

Die Kreise schneiden sich in zwei Punkten des Äquators des Magneten. In diesem ist bekanntlich die Feldstärke des Magneten allein $\mathfrak{F} = \frac{\mathfrak{M}}{r^3}$. Das geht in die Formel (5) über, wenn $\mathfrak{F} = \mathfrak{H}$ ist. Die Schnittpunkte der beiden Kreise sind also die beiden Stellen, an denen $\mathfrak{F}$ gerade $\mathfrak{H}$ aufhebt.

2. Dieses theoretische Resultat läßt sich nun leicht nachprüfen: Man bewegt die kleine Zeichenbussole solange auf von N und S ausgehenden Strahlen entlang, bis die Richtung der Nadel genau mit derjenigen des Strahles übereinstimmt. Dadurch erhält man zahlreiche Punkte, deren Entfernung von den jeweiligen anderen Polen tatsächlich konstant ist. (Fig. 3.)

Ein von mir benutzter Stabmagnet $30 \times 2{,}5 \times 0{,}8$ cm lieferte für die entfernten Punkte der beiden Kreise den Radius $r_n = 55{,}2 \text{ cm} = r_s$. Daraus folgt für $\mathfrak{H}/\mathfrak{M}$ der Wert $5{,}95 \cdot 10^{-6}$.

3. Als Kontrollmethode wurden die Gaußsche Ablenkungsmethode und die folgende Methode verwandt:

An einer den Anfangsbedingungen entsprechenden Stelle des Äquators wurde die Schwingungszeit der Bussole, sofern der Stab wieder im Meridian lag, festgestellt:

$$t_1 = 2\pi \sqrt{\frac{K}{(\mathfrak{F} - \mathfrak{H})\, 2\mu\lambda}}, \qquad (6)$$

K Trägheitsmoment der Nadel. Dann wurde der Magnet so umgelegt, daß sein Südpol auf N, sein Nordpol auf S zu liegen kam, und wieder die Schwingungszeit der Nadel bestimmt

$$t_2 = 2\pi \sqrt{\frac{K}{(\mathfrak{F} + \mathfrak{H})\, 2\mu\lambda}}, \qquad (7)$$

woraus nach Quadrieren und Dividieren folgt:

$$\frac{t_1^2 + t_2^2}{t_1^2 - t_2^2} = \frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{H}} = \frac{\mathfrak{M}}{r^3 \cdot \mathfrak{H}}. \qquad (8)$$

Also

$$\frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{M}} = \frac{1}{r^3} \cdot \frac{t_1^2 - t_2^2}{t_1^2 + t_2^2}. \qquad (9)$$

Zwei Messungen ergaben z. B.

$$r = 32{,}1 \text{ cm} \quad t_1 = 1{,}17 \text{ sec} \quad t_2 = 0{,}96 \text{ sec}.$$
$$\mathfrak{H}/\mathfrak{M} = 5{,}90 \cdot 10^{-6}.$$
$$r = 48{,}7 \text{ cm} \quad t_2 = 1{,}52 \quad t_1 = 3{,}52.$$
$$\mathfrak{H}/\mathfrak{M} = 5{,}92 \cdot 10^{-6},$$

was mit dem unter (2) ermittelten Wert hinreichend übereinstimmt.

Hamburg, 8. Oktober 1926.

(Eingegangen 11. Oktober 1926.)

Die neueren Vokaltheorien [1]).

Von Heinrich Jung.

§ 1. Die Theorie von Helmholtz-Stumpf.

Nach H. v. Helmholtz und C. Stumpf sind die Vokale Klänge. Sie bestehen aus einem Grundton (der zugleich den Stimmton darstellt) mit einer größeren Anzahl harmonischer Ober-

1) Während der Fertigstellung dieser Arbeit kam mir das neu erschienene Buch von C. Stumpf, „Die Sprachlaute". Springer, Berlin 1926, in die Hand. Stumpf kommt darin in seiner Besprechung der Theorie von Jaensch zu demselben Ergebnis wie ich. Der vorliegende Aufsatz kann also als Bestätigung und in gewissem Sinn genauere Begründung der Stumpfschen Ausführungen gelten. Von der von L. Hermann aufgestellten „Anblasetheorie" sehe ich im folgenden ab, da sie wohl als widerlegt gelten kann.

töne. Die Vokalkurven sind also streng periodisch. In gewissen, für den betreffenden Vokal charakteristischen Tonbereichen — den sogenannten Formanten —, deren absolute Höhe unabhängig vom Stimmton ist und nur vom Vokal abhängt, sind die Teiltöne verstärkt gegenüber denen, die in der Umgebung des Formanten liegen. Meist fallen mehrere Oberschwingungen in ein Formantgebiet hinein, da der Formant sehr breit ist (oft umfaßt er eine Oktave und mehr). Das Zentrum des Formanten hat aber bei einem bestimmten Vokal stets dieselbe Tonhöhe. Liegt der Stimmton zu hoch, so daß der Formant nicht im Klang enthalten sein kann, so bildet sich der Vokal nur unvollkommen aus. — Der Vokal *U* bildet nach den Ergebnissen der Versuche von C. Stumpf in gewissem Sinn eine Ausnahme. Da jeder tiefere Ton *U*-ähnlich klingt, besitzt dieser Vokal keinen festen Formanten. Bei ihm ist meist der Grundton am stärksten (mitunter auch der 2. Teilton). *U* hat also einen mit dem Grundton beweglichen Formanten, der sich von g^1 an abwärts verschiebt. Das gleiche gilt für die Unterformanten von *I* und *U*.

A, *O* und *U* besitzen nur einen wesentlichen Formanten, die anderen Vokale (*E*, *I*, *Ä*, *Ö*, *Ü*) je zwei, von denen der höhere der stärkste ist. Jedoch können noch schwächere Formanten auftreten, die der Stimme die individuelle Färbung geben. Insbesondere findet sich bei helleren Stimmen im Vokal *A* ein Nebenformant in der Gegend von 2000—3000 Schwingungen (c^4 — g^4). Bei *O* findet er sich unter Umständen auch, nur schwächer als bei *A*, ebenso bei *U*, nur noch unbedeutender.

Für die Zentren der Formanten und Unterformanten erhält man folgende Lagen (der Unterformant steht an erster Stelle):

Vokal:	*U*	*O*	*A*
Formantzentrum:	variabel ($\leq g^1$)	g^1	g^2
Schwingungszahl:	≤ 388	388	775

E		*J*		*Ä*		*Ö*		*Ü*	
g^1	d^4	var. ($\leq g^1$)	b^4	d^2	b^3	g^1	g^3	var. ($< g^1$)	b^3
388	2323	≤ 388	3686	580	1843	388	1550	≤ 388	1843.

Trägt man dies in ein Koordinatensystem ein (wobei man annimmt, daß für *U*, *O*, *A* beide Formanten in einen zusammenfallen), so ergibt sich, wenn man für die variablen Formanten ein mittleres Gebiet einzeichnet (etwa c^1), diese Figur:

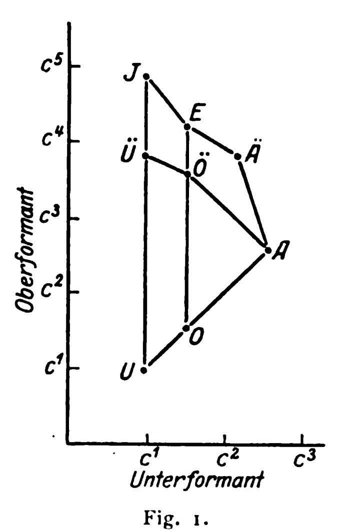


Fig. 1.

Sieht man von kleinen Verzerrungen ab, so stimmt diese Darstellung vollkommen überein mit dem Vokaldreieck. —

Wenn es auch in der Hauptsache auf die Lage der Formanten ankommt, so hat doch C. Stumpf festgestellt, daß für das Zustandekommen eines guten Vokals auch die Gestalt des Formanten nicht ganz ohne Einfluß ist. Soll der Vokal rein sein, so müssen die Stärken der einzelnen Teiltöne der Formanten ungefähr in dem Verhältnis zueinander stehen, wie es Stumpf gefunden hat.

Durch Beimengung unharmonischer Komponenten wird nach C. Stumpf der Vokalklang gestört. Also gehören unharmonische Töne nicht zum Vokal. In der Höhe sind die Schädigungen weniger stark, da dort die harmonischen Teiltöne so dicht liegen, daß ein unharmonischer Beiton keine wesentliche Verstimmung des Klangphänomens bedingt.

Geflüsterte Vokale sind nach C. Stumpf Geräusche. Sie besitzen ein kontinuierliches Tonspektrum, in dem sich dieselben Formanten wie bei gesungenen Vokalen als Maxima finden.

Eine Bestätigung der Theorie von Helmholtz-Stumpf liefern die objektiven Vokalkurvenaufzeichnungen von F. Trendelenburg mittels des Kondensatormikrophons. Die Kurven sind streng periodisch. Nur wenn „mit wilder Luft" gesungen wird, d. h. so, daß möglichst wenig Luft zur Stimmbildung im Kehlkopf verbraucht wird, zeigen sich unharmonische Komponenten (vermutlich durch ein pfeifenartiges Anblasen der Mundhöhle), Auch die Formanten befinden sich in der von C. Stumpf gefundenen Höhenlage.

Eine zweite Arbeit von Trendelenburg befaßt sich mit der Aufzeichnung der stimmhaften Konsonanten *L*, *M*, *N*, *R*. Hier zeigen sich auch, wie bei den Vokalen, charakteristische Formanten. Der wesentliche Unterschied ist aber der, daß die Konsonanten auch unharmonische Komponenten enthalten.

§ 2. Die Theorie von E. R. Jaensch.

Zeichnet man Vokalkurven, die man auf Grund der Helmholtzschen Vokalsynthese erhält, so findet man, daß die Schnittpunkte dieser Kurven mit der Abszissenachse verschiedene Abstände haben, die aber einem Mittelwert verhältnismäßig nahe bleiben. Dieses Merkmal hält Jaensch für das Wesentliche. Dadurch angeregt, konstruierte er den ersten Typus seiner Vokalkurven, die Kurven mit „Wellenlängenvariation". Sie bestehen aus aneinandergereihten einfachen Sinuswellen mit gleicher Amplitude und variabler Wellenlänge. Jedoch bleiben die Wellenlängen einem Mittelwert nahe. Die diesem Mittelwert entsprechende Schwingungszahl bezeichnet Jaensch als „Frequenz". Sie ist charakteristisch für die Vokalqualität. In späteren Arbeiten werden auch andere Typen von Vokalkurven hergestellt (mit Amplitudenvariation oder Phasenverschiebung). Auf diese Versuche stützt sich die Theorie von E. R. Jaensch. Sie sagt folgendes aus:

Eine Vokalkurve entsteht, wenn eine Sinuskurve durch irgendwelche Störungsfaktoren[1]) variiert wird. Je nach der Stärke der Störung erhält man, vom reinen Ton ausgehend, einen vokalartigen Ton, einen Vokal, einen Vokal mit Geräuschbeimischung und schließlich ein Geräusch. Charakteristisch für die Vokalqualität ist die Schwingungszahl der Sinuskurve, aus der die Vokalkurve entstanden zu denken ist. Jaensch nennt sie „Frequenz". Je nach der Höhe des Frequenztones erhält man einen bestimmten Vokal der Reihe *U—O—A—E—I*.

Die Schwingungszahlen des Frequenztons sind:

ca. 225 für *U*,
„ 450 „ *O*,
„ 1000 „ *A*,
„ 2000 „ *E*.

(Die Hauptvokale stehen also im Abstand von je einer Oktave. Für *I* gibt Jaensch nichts an. Bei etwa 2200 Schwingungen erhält er einen Vokal zwischen *E* und *I*.)

Von *Ö* und *Ü* ist nicht die Rede (*Ä* liegt zwischen *A* und *E*), die Theorie von Jaensch liefert diese Vokale nicht. Dies ist ganz plausibel, da Jaensch nur die Höhe des Frequenztons als einzigen Parameter für die Vokalqualität besitzt, während Stumpf in den beiden Formanten 2 Parameter zur Verfügung hat.

Die Störungsfaktoren können verschiedene sein. Einmal kann man in einer reinen Sinuskurve die Wellenlängen variieren, d. h. in der neuen Kurve folgen einzelne Wellen mit ein wenig verschiedener Wellenlänge aufeinander. Die mittlere Wellenlänge liefert dann die Frequenz. Die Größe der Störung ist maßgebend dafür, ob das resultierende Schallphänomen dem reinen Ton oder dem Geräusch nähersteht. In welcher Anordnung die einzelnen Wellen aufeinander folgen, ist vollkommen gleichgültig, da diese ja auf die mittlere Wellenlänge und auf die Stärke der Störung keinen Einfluß hat. Ferner kann man die Amplituden der einzelnen Wellen variieren. Schließlich kann man einen Teil der Wellen durch ein schwingungsfreies Stück ersetzen und die übrigbleibenden Kurvenstücke gegenseitig in ihrer Phase verschieben. Selbstverständlich können auch mehrere Störungsfaktoren gleichzeitig eingeführt werden.

Nach der Theorie von Jaensch ist es keineswegs erforderlich, daß die Kurven irgendeine Periodizität aufweisen. Nun bedingt es aber die Apparatur, mit der Jaensch arbeitete, daß alle seine Vokalkurven doch streng periodisch waren (sie bildeten den Rand einer rotierenden Scheibe). Obwohl Jaensch diese Periodizität ausdrücklich als unwichtig erklärt, legen die Ergebnisse der Versuche von Helmholtz und Stumpf den Gedanken nahe, daß sie doch wesentlich sein könnte und dadurch überhaupt erst den Erfolg der Jaenschschen Versuche herbeiführt. — Jaensch versuchte zu beweisen, daß die Periodizität unwesentlich ist, indem er bei der Selensirene, mit der er arbeitete, das zur Hervorbringung des Phänomens nötige Licht durch einen photographischen Momentverschluß nur so kurze Zeit wirken ließ, daß etwa $^3/_4$ Perioden in Tätigkeit traten. Man erhielt auch so einen deutlichen Vokal. Schließlich wird erwähnt, daß Garten und Kleinknecht in Vokalklängen auch unharmonische Komponenten gefunden haben. Beide Argumente kann ich nicht als beweisend ansehen. Im ersten Falle könnte es sich um einen Flüstervokal[1]) handeln. Die Zerlegung einer unperiodischen Kurve durch ein Fouriersches Integral liefert ja ein kontinuierliches Spektrum. Dem Augenschein nach würden sich sicher auch die nötigen Formanten richtig ergeben. Im zweiten Fall könnte der Vokal möglicherweise durch wilde Luft hervor-

1) Worin diese Störungsfaktoren bestehen, wird weiter unten näher erläutert.

1) Jaensch gab allerdings in einer mündlichen Diskussion an, daß es sich um ein „gesprochenes *A*" handelte.



gebracht sein und so die unharmonische Komponente erhalten haben[1]).

Der Stimmton wurde bei den Versuchen von Jaensch im allgemeinen durch den „Periodenton" geliefert, d. h. den Ton, der eine ganze Periode als Wellenlänge hat. Lag dieser unterhalb der Hörgrenze, so trug der Frequenzton den stimmhaften Vokal. Weiter ergaben sich gesungene Vokale durch Superposition gewöhnlicher Sinuskurven, die den Stimmton lieferten, mit Vokalkurven der oben beschriebenen Art. —

Im folgenden soll der günstigste Fall für die Theorie von Jaensch angenommen werden, nämlich daß die Selensirene, mit der Jaensch arbeitete, die Vokalkurven unverzerrt wiedergegeben hat[2]).

Da die Jaenschschen Kurven alle periodisch sind, kann man sie nach Fourier zerlegen. Man erhält so eine Reihe harmonischer Schwingungen, also einen Klang, d. h. genau dasselbe, was auch Helmholtz und Stumpf gefunden hatten. Nun ist die Frage, ob die Fourierzerlegung der Jaenschschen Kurven auch die von Helmholtz bzw. Stumpf gefundenen Formanten liefert.

Ist dies der Fall, so liefern die Versuche von Jaensch eher eine vollkommene Bestätigung der Theorie von Helmholtz-Stumpf, als daß sie sich als Stütze für eine neue Theorie, die sich gegen die Helmholtzsche richtet, verwenden lasssen.

§ 3. Ergebnis der Fourierzerlegung der Jaenschschen Kurven.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer und Herrn Prof. Dr. F. A. Schulze, Marburg, habe ich bei einer größeren Zahl von diesen Kurven die Fourieranalyse durchgeführt. Dabei ging ich, um unnötige, langwierige Rechnungen zu vermeiden, folgendermaßen vor: Um vor der Berechnung der Teiltonenergien einen orientierenden Überblick zu erhalten, zerlegte ich die Kurven graphisch in den geraden und ungeraden Anteil. In diesen neuen Kurven war die Phasenverschiebung der sin- und cos-Glieder beseitigt, daher gestatteten sie nach dem Augenschein Schlüsse auf die Struktur des Tonspektrums, die man an der ursprünglichen Kurve nicht ziehen konnte. Vor allen Dingen konnte man durch Auszählen der Zacken die Lage der Formantzentren bestimmen, außerdem durch nähere Betrachtung der Schwebungen die voraussichtlich stärksten Teiltöne ablesen. Nachdem so die Formanten festgestellt waren — bei jeder Kurve ergab sich stets nur ein Formant —, ging ich an die Berechnung der Teiltonenergien. Ich hörte auf, wenn die Grenzen des Formantgebietes erreicht waren.

Die Teiltonenergien sind berechnet mit Hilfe der Formel $E_\nu = p \cdot \nu^2 \cdot (a_\nu^2 + b_\nu^2)$, wobei p ein hier unwesentlicher Proportionalitätsfaktor ist und ν die Ordnung des Obertons, während a_ν und b_ν die Fourierkoeffizienten der cos- und sin-Glieder darstellen. In den unten folgenden Tabellen sind die Energien in Prozenten des jeweils stärksten Teiltons der betreffenden Kurve eingetragen. Sämtliche Integrale sind analytisch berechnet, die oben angegebene graphische Methode diente nur zur ersten Orientierung zwecks Feststellung der Formanten.

In der folgenden Zusammenstellung der Zerlegungsergebnisse sind die Wellenlängen der einzelnen Sinuswellen, da sie in der Apparatur von Jaensch den Rand einer Kreisscheibe bilden, in Bogengraden angegeben. Ferner sind alle Angaben bei den Teiltonenergien auf ganze Prozente abgerundet. Striche bedeuten nicht berechnete Teiltöne.

A. Kurven aus: E. R. Jaensch, Die Natur der menschlichen Sprachlaute.

α) Vokalkurven mit Wellenlängenvariation.

Die folgenden Kurven bestehen aus Sinuswellen, deren Wellenlänge ein wenig variiert. Die Amplituden sind unter sich gleich.

Kurve I:

Reine Sinuskurve.

Kurve II (= XXVII):

Die Periode besteht aus aneinandergereihten Sinuswellen mit folgenden Wellenlängen:

22⁰, 24⁰, 23⁰, 26⁰, 25⁰,
24⁰, 25⁰, 26⁰, 23⁰, 22⁰,
23⁰, 22⁰, 25⁰, 24⁰, 26⁰, } (mittlere Wellenlänge 24⁰).

Kurve III (= XXVIII):

Periode: 20⁰, 24⁰, 22⁰, 28⁰, 26⁰,
24⁰, 26⁰, 28⁰, 22⁰, 20⁰,
22⁰, 20⁰, 26⁰, 24⁰, 28⁰, } (Mittel 24⁰).

Kurve IV:

Periode: 18⁰, 24⁰, 21⁰, 30⁰, 27⁰,
24⁰, 27⁰, 30⁰, 21⁰, 18⁰,
21⁰, 18⁰, 27⁰, 24⁰, 30⁰, } (Mittel 24⁰).

Kurve XXI:

Periode: 6 mal 24⁰, 22⁰,
7 mal 24⁰, 26⁰,

Kurve XXII:

Periode: 6 mal 24⁰, 20⁰,
7 mal 24⁰, 28⁰.

1) Vgl. Stumpf, Die Sprachlaute, S. 212. Hiernach ist es noch nicht einmal sicher, ob sich in den Vokalklängen wirklich unharmonische Komponenten gefunden haben.

2) Vgl. Stumpf, Die Sprachlaute, S. 222f. Hier behandelt Stumpf die Veränderungen, die das einer Kurve entsprechende Schallphänomen aus mehrfachen Ursachen zweifellos erleidet.

Kurve XXIII:

Periode: 3 mal 24^0, 22^0,
2 mal 24^0. 23^0,
3 mal 24^0, 25^0,
3 mal 24^0, 26^0.

Kurve XXIV:

Periode: 3 mal 24^0, 22^0,
2 mal 24^0, 25^0,
3 mal 24^0, 23^0,
3 mal 24^0, 20^0.

Kurve XXV:

Periode: 3 mal 24^0, 20^0,
2 mal 24^0, 22^0,
3 mal 24^0, 26^0,
3 mal 24^0, 28^0.

Kurve XXVI:

Periode: 3 mal 24^0, 20^0,
2 mal 24^0, 26^0,
3 mal 24^0, 22^0,
3 mal 24^0. 28^0.

Kurven:	Ordnung der Teiltöne:									
	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20
II.=XXVII.	1	4	2	6	100	15	2	17	—	—
III.=XXVIII.	—	1	2	46	100	30	11	16	—	—
IV.	—	72	—	—	56	—	—	—	—	100
XXI.	—	—	1	2	100	4	1	—	—	—
XXII.	—	1	0	10	100	17	0	2	2	—
XXIII.	—	—	—	1	100	1	3		—	—
XXIV.	—	—	4	1	100	1	1	—	—	—
XXV.	—	—	32	10	100	32	22	4	—	—
XXVI.	—	—	7	1	100	10	10	2	3	—

Kurve II stellt nach E. R. Jaensch einen Ton mit Vokaleinschlag dar, Kurve III einen guten Vokal, Kurve IV ein Geräusch. Diese sukzessive Entfernung vom reinen Ton ist auch in der Zerlegung zu erkennen in der Abnahme der relativen Stärke des Formantzentrums (bei Kurve IV ist der Formant sogar vollkommen unkenntlich). Die anderen Kurven geben mehr oder weniger reine Vokale.

β) Vokalkurven mit Phasenverschiebung.

Bei den folgenden Kurven ist ein Teil der (unter sich gleichen) Sinuswellen durch ein schwingungsfreies Stück ersetzt, und die übrigbleibenden Kurvenstücke sind in ihrer Phase gegenseitig verschoben.

Kurve XXXIII:

Periode: 4 mal 24^0, 72^0 frei,
4 mal 24^0, 96^0 frei.
(Phasenverschiebung 0^0).

Kurve XXXIV:

Periode: 4 mal 24^0, 84^0 frei.
(Phasenverschiebung 12^0, d. h. $\frac{1}{2} \cdot 24^0$).

Die Periode umfaßt 180^0, es sind also 2 Perioden auf der Scheibe. Dadurch ändert sich auch in der folgenden Tabelle die Ordnung jedes Obertons, da die Tabelle so angelegt ist, daß Töne, die bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe gleiche absolute Höhe haben, untereinander stehen.

Kurve XXXV:

Periode: 4 mal 24^0, 78^0 frei,
4 mal 24^0. 90^0 frei.
(Phasenverschiebung 6^0, d. h. $\frac{1}{4} \cdot 24^0$).

Kurve XXXVI:

Wie Kurve XXXV, nur von hinten nach vorn.

Kurven:	Ordnung der Teiltöne:												
	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.
(für Kurve XXXIV.)		5.		6.		7.		8.		9.		10.	
XXXIII.	1	1	0	0	30	0	100	0	33	0	0	0	4
XXXIV.		—		6		88		100		7		—	
XXXV, XXXVI	—	—	—	7	25	81	100	71	48	5	—	—	—

Kurve XXXIV liefert einen Vokal, XXXV u. XXXVI einen tonartigen Vokal, XXXIII einen fast reinen Ton.

B. Kurven aus: H. Lachmund, Vokal und Ton.

α) Vokalkurven mit Amplitudenvariation und Wellenlängenvariation, teilweise auch mit beiden.

In der Darstellung des Herrn Lachmund war die Art der Amplitudenvariation nicht so genau angegeben, wie es zu einer analytischen Fourierzerlegung notwendig ist. Ich benutzte daher Kurven, die zu dem dort beschriebenen Typus gehören, also zur Beurteilung der Theorie ebenso brauchbar sind wie die von Lachmund benutzten, wenn sie auch vielleicht sich nicht ganz mit jenen decken.

Kurve A:

Periode: λ: 20^0, 24^0, 22^0, 28^0, 26^0.
Amplituden alle 1 cm.
(3 Perioden auf der Scheibe.)

Kurve B:

Periode: λ: 20^0 24^0 22^0 28^0 26^0
Ampl.: 0,4 0.7 1,0 0.7 0,4 cm.
(3 Perioden auf der Scheibe.)

Kurve C:

Periode: $\lambda = 24^0$
Ampl.: 0,6 1,0 0,9 0.8 0,7 cm.
(3 Perioden auf der Scheibe).

Kurve D:

Periode: $\lambda = 24^0$
Ampl.: 0,2 1,0 0,8 0.6 0,4 cm
(3 Perioden auf der Scheibe)

Kurve E:

Periode: $\lambda = 24^0$
Ampl.: 0,2 1,0 0.6 cm.
(5 Perioden auf der Scheibe.)



	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
A.	—	—	1	13	100	25	—
B.	1	0	13	21	100	72	—
C.	—	—	—	1	100	1	—
D.	0	0	1	5	100	9	2

	1.	2.	3.	4	5.
E.	1	6	100	14	4

(Kurve E paßt wegen der absoluten Höbe der Teiltöne nicht in die vorige Tabelle. daher steht sie für sich.)

Nach E. R. Jaensch ist B. eine Geräuschkurve. Der Formant ist hier zwar ausgeprägt, aber bei der Berechnung der Teiltonenergien zeigt sich (durch Untersuchung der Summe der Amplitudenquadrate), daß der Formant nur einen geringen Teil der Energie des Klanges verbraucht, so daß sich die überschüssige Energie nahezu gleichmäßig über weite Strecken des Tonspektrums verteilt und dadurch das Geräusch verursacht. C. stellt einen fast reinen Ton dar, daher auch das scharfe Formantzentrum. Die anderen Kurven liefern mehr oder weniger gute Vokale.

β) Vokalkurven mit schwingungsfreien Stücken und Phasenverschiebung.

Kurve F:

Periode: 5 mal 24^0, 60^0 frei.
(Phasenverschiebung 12^0, d. h. $1/2 \cdot 24^0$).
(2 Perioden auf der Scheibe).

Kurve G:

Periode: 3 mal 24^0, 18^0 frei.
(Phasenverschiebung 6^0, d. h. $1/4 \cdot 24^0$).
(4 Perioden auf der Scheibe).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
F.	0	0	0	1	3	0	87	100	0	4	5

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
G.	1	2	11	100	0	3	5

F. und G. stellen Vokale dar, wobei G. dem Ton nähersteht als F.

C, Kurven aus: E. R. Jaensch und G. Rothe, Die psychologische Akustik der Sprachlaute.

Die hier folgenden Kurven entstehen durch Variation von Kurven, die aus mehreren Sinusschwingungen durch Superposition hervorgegangen sind.

Kurve I:

Superposition zweier Sinuskurven mit dem Wellenlängenverhältnis 4 : 5 und den Amplituden 0,8 cm bzw. 0,2 cm.

Kurve III:

Entstanden aus I. durch Verkleinerung der dritten Schwingung (d. h. des Stückes zwischen dem 4. und 6. Durchgang durch die Ruhelage) im Verhältnis 2 : 3.

Kurve IV:

Ebenso entstanden, nur Verkleinerung 1 : 3.

Kurve V:

Superposition dreier Sinuskurven mit dem Wellenlängenverhältnis 2 : 4 : 5 und den Amplituden 0,2 cm, 0,8 cm und 0,2 cm.

Kurve VI:

Entstanden aus V. durch Verkleinerung der dritten Schwingung im Verhältnis 2 : 3.

	1.	2.	3	4.	5.	6.
I.	—	—	—	100	10	—
III.	—	—	—	100	10	—
IV.	0	1	3	100	13	3
V.	—	2	0	100	9	—
VI.	0	2	2	100	13	3

Die Superpositionskurven I und V liefern nach E. R. Jaensch nur bei „synthetisch auffassenden" Hörern Vokale. Ich habe ihre Analyse hier wiedergegeben zum Vergleich mit den variierten Kurven. Bei III ist auch nach Jaensch die Variation zu schwach, um das Phänomen wesentlich zu ändern, erst bei IV wird der Vokal deutlich. Die Analyse spiegelt diese Verhältnisse gut wider. Die Kurve VI gibt auch einen Vokal. —

In sämtlichen Analysen zeigt sich deutlich der erwartete Formant. Was die Lage seines Zentrums anbetrifft, so ergibt eine einfache Betrachtung, daß sie zusammenfällt mit dem Frequenzton der analysierten Kurve. Vergleicht man dessen Schwingungszahl für die verschiedenen Hauptvokale (nach Jaensch) mit der Schwingungszahl des Oberformanten nach Stumpf:

	U	*O*	*A*	*E*	*J*
Jaensch:	ca. 225	450	1000	2000	—
Stumpf:	< 388	388	775	2323	3686

so sieht man, daß diese Übereinstimmung im großen und ganzen ausreichend ist. Diejenigen Kurven, die nach Jaensch einen guten Vokal liefern, haben auch ungefähr das Intensitätsverhältnis der Teiltöne, wie es Stumpf verlangt, wenn ein reiner Vokal zustande kommen soll.

In den Einzelheiten finden sich allerdings kleinere Abweichungen. So ist z. B. häufig bei Kurven, die nach Jaensch genau das gleiche Schallphänomen liefern sollen, die Struktur des Formanten grundverschieden; vielfach wird z. B. die Analyse einen tonartigen Vokal erwarten lassen, während in den Veröffentlichungen von Jaensch ein guter Vokal angegeben ist usw. Dies kann daran liegen, daß die Selensirene von Jaensch die Einzelheiten der Kurven nicht mit der erforderlichen Genauigkeit wiedergibt.

Für die Vokale *A* und *O* ist hiermit die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse



von C. Stumpf und E. R. Jaensch nachgewiesen. Auch auf den Vokal *U* läßt sich dieses Ergebnis ausdehnen, da bei langsamer Rotation der Scheibe das Formantzentrum der Kurve von Jaensch in das Gebiet fällt, in dem sich der Stumpfsche *U*-Formant bewegt. Allerdings begleitet der Formant nicht mehr den Grundton des Klanges (das Zentrum stellt meistens den 15. Teilton dar), wie man es bei den Stumpfschen *U*-Analysen und -Synthesen findet. Doch kann es gut so sein, daß dies unwesentlich ist. Nach Stumpf kommt das *U* am besten heraus, wenn der stärkste Teilton in die Gegend von $c - c^1$ fällt. Nach den Angaben von Jaensch liegt das Formantzentrum für *U* (ca. 225 Schwingungen) ungefähr in diesem Bereich (ca. $c^1 - d^1$).

Etwas anderes ist es bei den Vokalen, die zwei Formanten haben müssen. In der Fourieranalyse der Jaenschschen Kurven tritt der Unterformant nicht auf. Nun erleiden allerdings die Kurven auf dem Weg von der rotierenden Scheibe bis zum Aufnahmeapparat im Ohr allerlei Veränderungen, und es ist von vornherein nicht ausgeschlossen, daß hierdurch ein Unterformant zustandekommt. Vor allen Dingen kommen die Differenztöne in Frage, die erzeugt werden durch die im Formant enthaltenen Teiltöne. Hier zeigt schon ein roher Überblick, daß nur der Grundton des Klanges, höchstens noch der 2. Teilton, wesentlich verstärkt werden[1]). Dies könnte einen Unterformanten liefern, aber dieser hat nur in den seltensten Fällen die richtige Lage, die für *E* und *I* nötig ist. Meist dienen diese Differenztöne nur dazu, den Grundton so zu verstärken, daß er zum Träger der Stimme wird. Auf die Vokalqualität sind sie ohne wesentlichen Einfluß. — Es bleibt also vorläufig nichts anderes übrig, als für das Gelingen der Versuche bei *E* (bei *I* scheinen sie nicht recht gelungen zu sein, da Jaensch nichts darüber aussagt) Ungenauigkeiten bei der Wiedergabe durch die Selensirene verantwortlich zu machen.

Daß die Theorie von Jaensch überhaupt nur die Hauptvokale liefert, wurde oben schon erwähnt. Wahrscheinlich könnte man durch Variation geeigneter Superpositionskurven (die von G. Rothe verwendeten eignen sich nicht, da sie aus leicht ersichtlichen Gründen nur einen Formanten liefern) oder durch Superposition geeigneter variierter Kurven auch die übrigen Vokale des Vokaldreiecks erhalten. Allerdings reicht dann der Frequenzton als Charakteristikum für die Vokalqualität nicht aus, da noch ein zweiter Parameter nötig ist. Dadurch verliert die Theorie an Einfachheit, praktisch wird sie mit den Ergebnissen von C. Stumpf identisch.

1) Stumpf erwähnt dies schon an mehreren Stellen.

Vollkommen vergleichbar werden die Fourieranalysen der Jaenschschen Kurven mit den Vokalanalysen von C. Stumpf erst, wenn man die Empfindlichkeit des Ohres in den verschiedenen Tonhöhen berücksichtigt. Denn Stumpf hat die Stärke der Teiltöne mit dem Ohr geschätzt, während die Fourieranalyse der Kurven die objektiven Energien liefert. Letztere sind noch mit der Empfindlichkeit des Ohres zu multiplizieren, damit sie mit den Stumpfschen Teiltonstärken vergleichbar werden. Nach Messungen von F. W. Kranz[1]) ergibt sich hierfür folgende Figur:

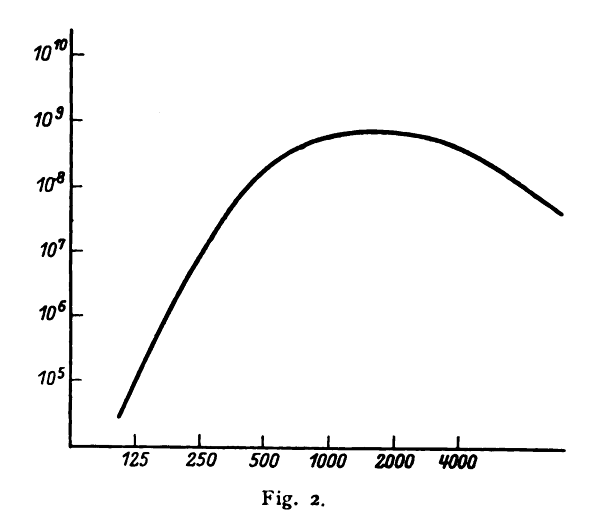


Fig. 2.

(Die Abszisse zeigt, in logarithmischem Maßstab, die Schwingungszahlen, die Ordinate die Empfindlichkeit, d. h. den reziproken Wert der Reizschwellenenergie, ebenfalls in logarithmischem Maß.)

Durch die Empfindlichkeit des Ohres ändert sich die Struktur der Formanten, da bei *U*, *O*, *A*, *E* die höheren Teiltöne im Vergleich zu den tieferen verstärkt werden, bei *I* umgekehrt. Unkenntlich kann ein Formant nicht werden, wie ein Blick auf die Figur zeigt, da der Formant mit seiner nächsten Umgebung etwa eine Oktave umfaßt und in einem solchen Bereich die Empfindlichkeitsunterschiede nicht so groß sind, daß ein scharfes Maximum vernichtet werden kann. Höchstens verschiebt sich das Zentrum ein wenig. Die früheren Ergebnisse bleiben also gültig. — Dagegen kann durch das hohe Maximum der Empfindlichkeitskurve in der Gegend von 2000—3000 Schwingungen

1) F. W. Kranz, Minimum Intensity of Audition. Physical Review 21, 1923, S. 577.

ein Nebenformant entstehen, der in der objektiven Vokalkurve nicht enthalten ist. Dies ist aber gerade der schwache Formant, der bei *A*, *O* und *U* von Stumpf in hellen Stimmen gefunden, aber auch von F. Trendelenburg (anscheinend bei besonders hellen Stimmen) objektiv nachgewiesen wurde. Daß er bei *O* und *U* wesentlich schwächer und seltener ist als bei *A*, erklärt sich dadurch, daß die Ordnung der Teiltöne, die bei *O* in diesen Schwingungszahlenbereich fallen, etwa die doppelte ist als bei *A*, bei *U* sogar die 4-fache, und daß bei hohen Ordnungen die Energie der Teiltöne wegen der Konvergenz der Fourierreihe rasch abnehmen muß. —

Der Unterformant des *E* kann durch die Empfindlichkeitskurve des Ohres nicht hervorgebracht werden, da diese in der fraglichen Gegend (bei ca. 400 Schwingungen) kein Maximum hat. Man bleibt also auf die oben gegebene Erklärung beschränkt.

Fällt der Formant in die Gegend von 2000—3000 Schwingungen, so wird er wegen des Maximums der Empfindlichkeitskurve, das an derselben Stelle liegt, bedeutend schärfer, als wenn er sich an einer tieferen Stelle befindet. Das Schallphänomen muß sich in diesem Fall also dem Ton näher befinden als sonst. Dies ist in der Tat von Jaensch beobachtet worden. Bei Versuchen mit *U*, *O* und *A* stellte sich heraus, daß Störungsfaktoren bei tiefer Lage stärker wirken als bei hoher, d. h., daß bei ein und derselben Kurve, wenn man sie mit verschiedener Geschwindigkeit rotieren läßt, der Vokal *A* dem Ton näher steht als *O* oder gar *U* (ganz abgesehen davon, daß schon ein reiner Ton in der Tiefe *U*-ähnlich klingt). Dies ist aber gerade das, was aus der Empfindlichkeit des Ohres bei verschiedenen Tonhöhen gefolgert werden kann.

§ 4. Zusammenfassung.

Aus den vorangegangenen Untersuchungen ergibt sich, daß die Versuche, die Jaensch zur Begründung seiner Vokaltheorie angestellt hat, die Theorie von H. v. Helmholtz und C. Stumpf (gegen die sich die Jaenschsche Theorie wendet) in vollem Umfang bestätigen. Für *A*, *O* und *U* ist die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse beider Theorien auffallend, während bei *E* für das Gelingen der Jaenschschen Experimente wahrscheinlich Ungenauigkeiten in der Wiedergabe der Kurven durch die Apparatur verantwortlich zu machen sind (wegen des in den Kurven objektiv nicht vorhandenen Unterformanten); die Versuche bei I scheinen auch nicht ganz gelungen zu sein. Wie Jaensch einmal sagt[1]), daß den Teiltönen, die außer dem Frequenzton selbst im Formant enthalten sind, keine andere Bedeutung zukommt als die, die zum Frequenzton gehörige reine Sinuskurve so zu variieren, daß eine Vokalkurve entsteht, so kann man — vielleicht besser — umgekehrt sagen, daß die Störungsfaktoren in den Jaenschschen Kurven weiter keine Aufgabe haben, als einen einzelnen Ton (nämlich den zur unvariierten Kurve gehörigen) in ein Formantgebiet, wie es die Fourieranalyse liefert, zu verwandeln. — Die Theorie von Jaensch versagt vollständig bei allen Vokalen, die 2 Formanten haben. Die Experimente können, wie oben angedeutet, verhältnismäßig leicht so ausgedehnt werden, daß sie voraussichtlich auch diese Vokale liefern. Ob sie aber dann noch erlauben, eine einigermaßen einfache und einleuchtende Theorie auf sie zu gründen, ist mehr wie fraglich, mindestens sehr unwahrscheinlich. Ehe die Theorie den Anspruch erheben darf, das Wesen der Vokale erfaßt zu haben, muß sie vollständig sein, d. h. wirklich alle Vokale umfassen. Und ob sie dann nicht im wesentlichen nur auf eine andere Darstellung — und wahrscheinlich eine viel kompliziertere und undurchsichtigere — der Helmholtz-Stumpfschen Theorie herauskommt, ist zwar jetzt noch nicht mit Sicherheit zu sagen, aber zu erwarten. Vor allen Dingen müßte aber die Periodizität der Kurven als erste Forderung hinzugenommen werden.

Literatur.

H. v. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen. Vieweg, Braunschweig, 6. Aufl. (S. 168—193. 197—201).

C. Stumpf, Die Struktur der Vokale. Sitzungsberichte der königl. preuss. Ak. d. Wiss., 1918.

C. Stumpf, Die Sprachlaute. Springer, Berlin 1926.

F. Trendelenburg, Objektive Klangaufzeichnungen mittels des Kondensatormikrophons, I und II. Wissensch. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern. Springer, Berlin, Bd. 3 1924 und Bd. 4 1925.

E. R. Jaensch, Die Natur der menschlichen Sprachlaute. Zeitschr. für Sinnesphysiologie. J. A. Barth, Leipzig 1912.

E. R. Jaensch, Untersuchungen zur Tonpsychologie. Bericht über den 6. Kongreß f. experim. Psych., 1914. J. A. Barth, Leipzig.

H. Lachmund, Vokal und Ton. Zeitschr. f. Psychol., Band 88, 1921. J. A. Barth, Leipzig.

E. R. Jaensch u. G. Rothe. Die psychologische Akustik der Sprachlaute in ihrer Beziehung zu Fragestellungen der Wissenschaften von der Sprache. Zeitschr. f. Psychol., Band 97, 1925. J. A. Barth, Leipzig.

S. Garten, Abhandl. d. sächs. Ak. d. Wiss., Math.-Phys. Klasse, Band 38, Nr. VII—IX, 1921. (Nr. IX zusammen mit F. Kleinknecht). S. Hirzel, Leipzig.

1) E. R. Jaensch, Untersuch. zur Tonpsych., S. 85.

(Eingegangen 8. Oktober 1926.)



Schrödingersche Wellengleichung und vierdimensionale Relativitätsmechanik.

Von J. Kudar.

Schrödinger hat gezeigt[1]), daß die dreidimensionale Wellengleichung mit der Gleichung

$$[H, \psi] - E\psi = 0$$

identisch ist, worin E die Energie, und $[H, \cdot]$ einen linearen Differentialoperator bedeutet, welcher durch die Hamiltonfunktion des klassisch-mechanischen Problems (bis auf eine Symmetrisierung) dadurch bestimmt ist, daß man in die Hamiltonfunktion $H(q_i, p_i)$

$$p_i = K\frac{\partial}{\partial q_i}, \quad p_i^2 = K^2\frac{\partial_2}{\partial q_i^2}, \quad p_i p_k = K^2\frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_k}$$

mit $K = \frac{h}{2\pi\sqrt{-1}}$ einsetzt.

Ganz analog werden wir eine vierdimensionale Wellengleichung ableiten, welche für die relativistische Mechanik gültig ist.

Für die vierdimensionalen Bewegungsgleichungen des Elektrons gilt die Lagrangefunktion[2])

$$L = \frac{mc^2}{2}\left[\left(\frac{dx_0}{ds}\right)^2 - \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{dx_i}{ds}\right)^2\right] + e\sum_{i=1}^{3}\varphi_i\frac{dx_i}{ds}$$

(x_1, x_2, x_3 = rechtwinklige Koordinaten; $x_0 = ct$; s = Eigenzeit; φ_i = Komponenten des Viererpotentials.)

Führen wir in die zugehörige Hamiltonfunktion

$$H = \frac{mc^2}{2}\left[\left(\frac{dx_0}{ds}\right)^2 - \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{dx_i}{ds}\right)^2\right] = \frac{mc^2}{2}$$

die Impulse

$$p_0 = mc^2\frac{dx_0}{ds} + e\varphi_0$$

$$p_i = -mc^2\frac{dx_i}{ds} + e\varphi_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

ein, so folgt

$$(p_0 - e\varphi_0)^2 - \sum_{i=1}^{3}(p_i - e\varphi_i)^2 - m^2c^4 = 0. \quad (1)$$

Hier treten Glieder von der Art: p_i^2, $p_i\varphi_i$ auf.

Um den zur Wellengleichung führenden Differentialoperator zu gewinnen, setzen wir in (1)

$$p_i^2 = K^2\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$$

und (nach einer Symmetrisierung)

$$2p_i\varphi_i = p_i\varphi_i + \varphi_i p_i = K\left(\frac{\partial}{\partial x_i}\varphi_i + \varphi_i\frac{\partial}{\partial x_i}\right),$$

also

$$2p_i\varphi_i = K\left(\frac{\partial\varphi_i}{\partial x_i} + 2\varphi_i\frac{\partial}{\partial x_i}\right)$$

ein, wobei $K = \frac{ch}{2\pi\sqrt{-1}}$. So ergibt sich aus (1) der Operator

$$[H - m^2c^4, \cdot] = \text{Divgrad} - \frac{4\pi\sqrt{-1}}{ch}e(\Phi\,\text{Grad}) - \frac{4\pi^2}{c^2h^2}\left(e^2\Phi^2 - \frac{ch}{2\pi\sqrt{-1}}e\,\text{Div}\,\Phi - m^2c^4\right), \quad (2)$$

worin

$$\left.\begin{aligned} \text{Divgrad} &= \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} - \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}, \\ (\Phi\,\text{Grad}) &= \varphi_0\frac{\partial}{\partial x_0} - \sum_{i=1}^{3}\varphi_i\frac{\partial}{\partial x_i}, \\ \Phi^2 &= \varphi_0^2 - \sum_{i=1}^{3}\varphi_i^2, \\ \text{Div}\,\Phi &= \frac{\partial\varphi_0}{\partial x_0} - \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial\varphi_i}{\partial x_i}. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

(Wenn Div $\Phi = 0$, so gilt nach den Maxwellschen Gleichungen im Vakuum: Divgrad $\varphi_i = 0$.)

Die Wellengleichung lautet also[1])

$$[H - m^2c^4, \psi] = 0. \quad (4)$$

Nach Einführung einer allgemeinen Punkttransformation in (3) erhalten wir einen invarianten Ausdruck für (4).

1) Ann. d. Phys. 79, 734, 1926, S. 745—749. Außer Schrödingers Arbeiten vgl. noch: Oskar Klein, Zeitschr. f. Phys. 37, 895, 1926; V. Fock, ebenda 38, 242, 1926.

2) Vgl. meine Note: Physik. Zeitschr. 26, 207, 1925.

1) Dieselbe Wellengleichung habe ich kürzlich aus einer Variationsbedingung abgeleitet. Darüber erscheint demnächst eine Note in den Ann. d. Phys. Vgl. noch die neue Arbeit von V. Fock (Zeitschr. f. Phys. 39, 226, 1926) sowie die vierte Mitteilung von Schrödinger (Ann. d. Phys. 81, 109—139, 1926). Schrödinger führt die oben vorgenommene Symmetrisierung für $2p_i\varphi_i$ nicht aus und erhält dementsprechend einen Operator, in dem Div Φ nicht auftritt. (Anmerkung bei der Korrektur.)

(Eingegangen 3. September 1926.)

Bemerkung zu der Arbeit von W. Vogel: „Magnetische Anfangspermeabilität“.

Von O. v. Auwers.

W. Vogel[1]) behauptet, daß „kleine Anfangspermeabilität (AP) mit großer Koerzitivkraft und kleiner Maximalpermeabilität (MP) verbunden“ sei, der umgekehrte Schluß jedoch,

1) Physik. Zeitschr. 27, 548, 1926.



„mit großer Maximalpermeabilität auf große Anfangspermeabilität zu schließen, nicht zulässig" sei. Dieser Satz verstößt gegen die Gesetze der Logik, denn wenn (Fig. 1) kleine AP_1 mit kleiner MP_1 zwangsläufig verbunden

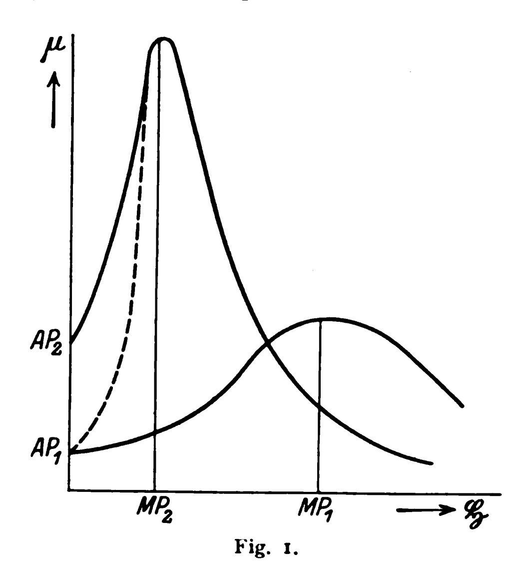


Fig. 1.

sein soll, muß auch große MP_2 mit großer AP_2 verbunden sein, da die Zugehörigkeit einer großen MP_2 zu einer kleinen AP_1 (gestrichelte Kurve) durch die erste Behauptung ausgeschlossen ist. Der Widerspruch ist entstanden aus einer irrtümlichen Verwechslung von AP und MP, denn man darf aus der Tabelle[1]) nur den Schluß ziehen, daß kleine MP_1 mit kleiner AP_1 verbunden ist. Es ist also nicht die gestrichelte Kurve in Fig. 1, sondern die in Fig. 2 ausgeschlossen.

1) Gumlich und Rogowski, Ann. d. Phys. **34**, 253f., 1911.

Ebenso kann man aus der nur beschränkt gültigen Beziehung von Gumlich

$$\mu_{\max} = 0{,}5 \cdot \frac{R}{K}$$

(R = Remanenz, K = Koerzitivkraft) nur bei kleiner MP aus Koerzitivkraft und Remanenz auf kleine AP schließen. Ist der Wert $\frac{R}{K}$ aber groß, erlaubt das Verhältnis keinen Schluß

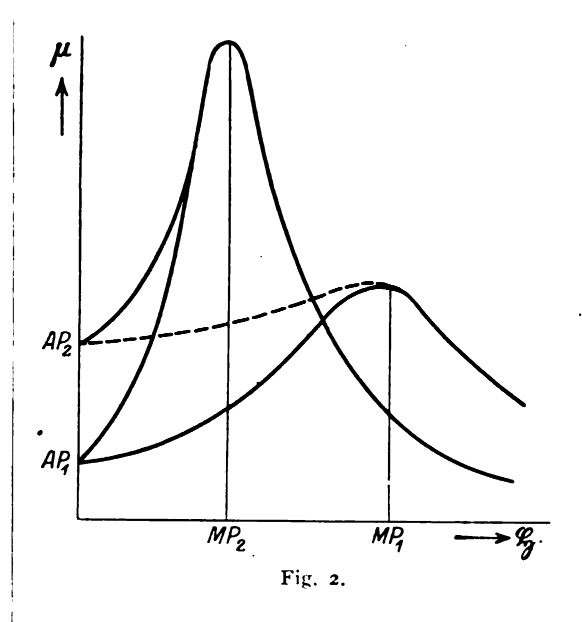


Fig. 2.

auf die AP. Dies klarzustellen, scheint in Anbetracht der Einprägsamkeit der als Regel formulierten Sätze von Vogel wünschenswert.

Berlin-Siemensstadt.

(Eingegangen 11. September 1926.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN VON DER 89. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE IN DÜSSELDORF.

Walther Meißner (Berlin), Der Widerstand von Metallen und Metallkristallen bei der Temperatur des flüssigen Heliums [1]). (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Im Leidener Kältelaboratorium ist an fünf Metallen bei Temperaturen zwischen 7,2 und 2,5° abs. die Supraleitfähigkeit festgestellt worden, nämlich an Blei, Quecksilber, Zinn, Indium und Thallium. Die Supraleitfähigkeit äußert sich bekanntlich darin, daß unterhalb einer bestimmten Temperatur, die allerdings von Belastungsstrom und dem äußeren Magnetfeld abhängt, der elektrische Widerstand von einem noch durchaus meßbaren Betrag — etwa 1 Proz. oder etwas weniger von dem bei Zimmertemperatur — innerhalb weniger Hundertstel Grad

1) Ausführliche Mitteilung siehe: Zeitschr. f. Physik **38**, 647, 1926.

Tabelle I. Widerstand von Gold.

He-Dampfdruck mm *Hg*	T	*Au*-Einkristalle								*Au*-Draht	
		Ring 1b $D = 0,5$ mm; $L = 4$ cm		Ring 4 $D = 0,4$ mm; $L = 12$ cm		Stab 5 $D = 0,4$ mm; $L = 5$ cm		Stab 11 $D = 2,8$ mm; $L = 3.5$ cm		Spule $D = 0,3$ mm	
		r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.
	273,20⁰	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	87,43							0,2553	0,2551		
	84,88									0,2480	0,2471
	83,74		(0,2407)	0,2417	0,2409	0,2414	0,2406		(0,2406)		(0,2421)
	81,76	0,2320	0,2317							0,2341	0,2332
	78,86							0,2189	0,2187		
	20,45		$(6,07 \cdot 10^{-3})$	$6,96_4 \cdot 10^{-3}$	$5,83_0 \cdot 10^{-3}$	$6,89_6 \cdot 10^{-3}$	$5,85_0 \cdot 10^{-3}$		$(5,79 \cdot 10^{-3})$		$(6,03 \cdot 10$ [illegible]
	20,41	$6,42 \cdot 10^{-3}$	$6,03 \cdot 10^{-3}$							$7,07 \cdot 10^{-3}$	$5,99 \cdot 10$ [illegible]
	20,40							$6,01 \cdot 10^{-3}$	$5,72 \cdot 10^{-3}$		
769	4,21							$0,29_4 \cdot 10^{-3}$	$0,00_3 \cdot 10^{-3}$		
762	4,20	$0,39 \cdot 10^{-3}$	0	$1,14_6 \cdot 10^{-3}$	$0,00_6 \cdot 10^{-3}$	$1,05_5 \cdot 10^{-3}$	$0,00_3 \cdot 10^{-3}$			$1,09 \cdot 10^{-3}$	0
9,0	1.67			$1,14_1 \cdot 10^{-3}$	$0,00_1 \cdot 10^{-3}$	$1,05_3 \cdot 10^{-3}$	$0,00_1 \cdot 10^{-3}$				
7.3	1,61	$0,39 \cdot 10^{-3}$	0							$1,09 \cdot 10^{-3}$	0
2.0	1,34							$0,29_1 \cdot 10^{-3}$	0		
	0,00⁰	$(0,39 \cdot 10^{-3})$	0	$(1,14_0 \cdot 10^{-3})$	0	$(1,05_2 \cdot 10^{-3})$	0	$(0,29_1 \cdot 10^{-3})$	0	$(1,09 \cdot 10^{-3})$	0
	273,2⁰	$R = 0.37 \cdot 10^{-2}\,\Omega$		$R = 1,31 \cdot 10^{-2}\,\Omega$		$R = 6,02 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 2,47 \cdot 10^{-4}\,\Omega$		$R = 0,18\,\Omega$	

auf einen unmeßbar kleinen Betrag abfällt. Der Mechanismus der Supraleitfähigkeit, bei dessen Eintritt z. B. das Ohmsche Gesetz versagt, ist, wie gerade in den letzten Leidener Publikationen[1]) wieder betont wird, noch ungeklärt.

Auch die Untersuchungen, über die ich zu berichten habe, bringen nicht eine Lösung dieses Problems, an dem in Leiden seit über 10 Jahren gearbeitet wird. Aber sie ermöglichen eine Entscheidung, wie ich hoffe, wenigstens in einer Hinsicht, nämlich bezüglich der Frage, ob alle Metalle, wenn sie nur in geeignetem Zustand und in genügend tiefer Temperatur untersucht werden, supraleitend werden können oder nur eine bestimmte Gruppe von Metallen. Es sind ja in Leiden eine große Zahl von Metallen auf Supraleitfähigkeit hin geprüft worden. Aber diese Metalle waren vielfach wenig rein, und vor allem wurden mit einer einzigen Ausnahme[2]) nicht Einkristalle benutzt. Deshalb habe ich eine Reihe sehr reiner Metalle in Drahtform und in Form von Einkristallen bis zu möglichst tiefer Temperatur herab auf den Widerstand hin untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen möchte ich an Hand von Tabellen zeigen, in denen R der gemessene Widerstand und r der auf den Wert 1 bei 0⁰ C ($T = 273,20^0$ abs.) bezogene Widerstand ist:

Tabelle I gibt Messungen an Einkristallen aus sehr reinem Gold, das weniger als $1/_{100000}$ Verunreinigung hat, wieder. Über solche Messungen habe ich bereits früher[1]) berichtet. Sie wurden jetzt in zweierlei Hinsicht erweitert: Erstens wurden sie noch bis zu etwas tieferen Temperaturen, nämlich bis herab zu 1,3⁰ abs. ausgedehnt. Zweitens wurde ganz besonderes Gewicht darauf gelegt, möglichst vollkommene Kristalle zu untersuchen, deren Gitter nicht irgendwie durch Biegen oder dergleichen gestört wurde. Der kleinste, am Goldkristall 11 gefundene Widerstand war 0,29 Promille von dem bei 0⁰ C. Zwischen dem zu einem Ring von etwa 4 cm Durchmesser gebogenen Kristall 4 und dem der gleichen Schmelze entstammenden umgebogenen Kristall 5 ist kaum ein Unterschied des Widerstandes vorhanden. Auch der gezogene Golddraht hat nach richtiger Alterung nahezu denselben Widerstand wie der Kristall 5.

Aus den Messungen im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums läßt sich durch Extrapolation auf $T = 0$ mit großer Genauigkeit der Restwiderstand bei $T = 0$ ermitteln. Nimmt man mit Nernst an, daß dieser Restwiderstand eine bei allen Temperaturen zum eigentlichen Widerstand additiv hinzutretende Größe ist, so erhält man für ideal reines Material die unter r_{red} eingetragenen Werte, die als Grund-

1) G. I. Sizoo, Untersuchungen über den supraleitenden Zustand von Metallen. S. 28. Dissertation Leiden 1926.

2) Ein von W. Wien übersandter natürlicher Kupferkristall wurde bis zu 1,5⁰ abs. herab untersucht, ohne daß er supraleitend wurde. Außerdem wurde das supraleitende Zinn auch als Einkristall geprüft. Siehe W. Tuyn, Dissertation Leiden 1924.

1) W. Meißner, Physik. Zeitschr. **26**, 689, 1925.



Tabelle II. Widerstand von Zink.

He-Dampfdruck	T	Zn-Einkristalle									
		Stab 1 ∥ hexagonaler Achse (4⁰) $D = 0{,}7$ mm; $L = 5$ cm		Stab 2 ∥ hexagonaler Achse (16⁰) $D = 0{,}7$ mm; $L = 3$ cm		Ring 3; ⊥ hexagonaler Achse (89⁰); $D = 0{,}9$ mm; $L = 12$ cm — 3a		3b		3a und b	
mm Hg		r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.
	273,20⁰	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	83,74	0,2351	0,2337	—	—	0,2195	0,2170	0,2198	0,2173	0,2197	0,2172
	20,45	$8{,}73_6 \cdot 10^{-3}$	$6{,}93_9 \cdot 10^{-3}$	—	—	$9{,}05 \cdot 10^{-3}$	$5{,}90 \cdot 10^{-3}$	$9{,}06 \cdot 10^{-3}$	$5{,}91 \cdot 10^{-3}$	$9{,}06 \cdot 10^{-3}$	$5{,}90 \cdot 10^{-3}$
767	4,21	$1{,}83_3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}02_3 \cdot 10^{-3}$								
763	4,20			$1{,}41 \cdot 10^{-3}$	—						
762	4,20					$3{,}17 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$3{,}16 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$3{,}18 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$
9,4	1,68			$1{,}40 \cdot 10^{-3}$	—						
9,0	1,67	$1{,}81_3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00_3 \cdot 10^{-3}$			$3{,}16 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$3{,}17 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$3{,}18 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$
	0,00⁰	$(1{,}81_0 \cdot 10^{-3})$	—	$(1{,}40 \cdot 10^{-3})$	—	$(3{,}17 \cdot 10^{-3})$	—	$(3{,}17 \cdot 10^{-3})$	—	$(3{,}18 \cdot 10^{-3})$	—
	273,20⁰	$R = 7{,}78 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 7 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 6{,}10 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 5{,}57 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 11{,}67 \cdot 10^{-3}\,\Omega$	

He-Dampfdruck	T	Zn-Einkristalle						Zn-Draht			
		Stab 4 ⊥ hexagonaler Achse (66⁰) $D = 0{,}6$ mm; $L = 5$ cm		Band 5 0,1 mm dick; $L = 5$ cm		Stab 67 ⊥ hexagonaler Achse (84,5⁰) $D = 1{,}3$ mm; $L = 5$ cm		Ring I, ungealtert $D = 0{,}25$ mm; $L = 12$ cm		Ring II, gealtert $D = 0{,}25$ mm; $L = 12$ cm	
mm Hg		r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.
	273,20⁰	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	83,74	0,2221	0,2171	0,2203	0,2179	(0,2195)	(0,2182)	0,2305	0,2251	(0,2305)	(0,2267)
	82,48					0,2141	0,2128			0,2254	0,2216
	20,45	$8{,}94 \cdot 10^{-3}$	$6{,}11 \cdot 10^{-3}$	$9{,}06 \cdot 10^{-3}$	$5{,}96 \cdot 10^{-3}$		$(5{,}80 \cdot 10^{-3})$	$13{,}97 \cdot 10^{-3}$	$7{,}09 \cdot 10^{-3}$		
	20,42					$7{,}50 \cdot 10^{-3}$	$5{,}77 \cdot 10^{-3}$			$11{,}38 \cdot 10^{-3}$	$6{,}52 \cdot 10^{-3}$
767	4,21					$1{,}75_2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}01_3 \cdot 10^{-3}$				
762	4,20	$2{,}91 \cdot 10^{-3}$	$0{,}21 \cdot 10^{-3}$	$3{,}12 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$			$6{,}95 \cdot 10^{-3}$	$0{,}02 \cdot 10^{-3}$		
741	4,14									$4{,}91 \cdot 10^{-3}$	$0{,}02 \cdot 10^{-3}$
9,0	1,67	$2{,}74 \cdot 10^{-3}$	$0{,}04 \cdot 10^{-3}$	$3{,}12 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$1{,}74_0 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00_1 \cdot 10^{-3}$	$6{,}94 \cdot 10^{-3}$	$0{,}01 \cdot 10^{-3}$		
	0,00⁰	$(2{,}70 \cdot 10^{-3})$	—	$(3{,}12 \cdot 10^{-3})$	—	$(1{,}73_9 \cdot 10^{-3})$	—	$(6{,}93 \cdot 10^{-3})$	—	$(4{,}89 \cdot 10^{-3})$	—
	273,20⁰	$R = 9{,}11 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 5{,}16 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 2{,}18 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 9{,}43 \cdot 10^{-2}\,\Omega$		$R = 9{,}66 \cdot 10^{-2}\,\Omega$	

lage für eine allgemeine Theorie der Leitfähigkeit dienen können.

Tabelle II enthält Messungen an Zink. Es wurden Einkristalle untersucht, die möglichst parallel bzw. senkrecht zur hexagonalen Kristallachse gerichtet waren, ferner ein zu einem Bande ausgezogener Kristall sowie gezogener Draht in ungealtertem und gealtertem Zustand. Die kleinsten Restwiderstände hatten die Kristalle parallel der Achse; aber supraleitend wurden auch sie nicht. Der Restwiderstand des gezogenen Drahtes ist auch nach der Alterung größer als der des Kristalls senkrecht Achse. Das Ausziehen des Kristalls zu einem Bande erhöht den Restwiderstand nicht wesentlich. Auch das Biegen ist von keinem großen Einfluß: Das Stück 3a des Kristalls 3 war gerade gelassen worden, während 3b gebogen wurde, ohne daß sich ihr Widerstandsverhältnis r unterscheidet. Die reduzierten r-Werte sind erhalten, indem der Restwiderstand berücksichtigt und außerdem auf eine genau parallel bzw. senkrecht Kristallachse laufende Richtung umgerechnet wurde. Letzteres geschah in der von Grüneisen und Goens angegebenen Weise[1]).

Tabelle III zeigt den Verlauf des Verhältnisses von $r_{\parallel}/r_{\perp}$ sowie des entsprechenden Verhältnisses der spezifischen Widerstände σ. Hierbei ist bei 0^0 C der von Grüneisen und Goens angegebene Wert $1{,}08_2$ benutzt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ noch oberhalb $T = 0$ entsprechend den Vermutungen von Grüneisen und Goens ein Maximum annimmt, da der Wert bei $4{,}2^0$ abs. wegen der Kleinheit der reduzierten r-Werte keinerlei Sicherheit besitzt.

Tabelle III.

T	$r_{\parallel}/r_{\perp}$	$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$
$273{,}2^0$	1	$1{,}08_2$
83,7	1,07	$1{,}16_5$
20,4	1,17	$1{,}26_5$
4,2	(1,77)	(1,91)

Die entsprechenden Messungen an Cadmium enthält Tabelle IV. Die Kristalle 46 und 47 sind Stücke der schon von den Herren Grüneisen und Goens untersuchten gleichbezeichneten Einkristalle. Das Cadmium, das sehr rein ist, wie aus der Kleinheit der Restwiderstände hervorgeht, wird weder als Kristall noch als Draht supraleitend. Die in Leiden an weniger reinem Cadmium in 2 Fällen beobachtete Supraleitfähigkeit ist offenbar, wie schon von Tuyn

Tabelle IV. Widerstand von Cadmium.

He-Dampfdruck	T	*Cd*-Einkristalle				*Cd*-Draht			
		Stab 46 hexagonaler Achse (10^0) $D = 3{,}2$ mm; $L = 5$ cm		Stab 47 $\perp$ hexagonaler Achse (84^0) $D = 3{,}9$ mm; $L = 5$ cm		Stab I ungealtert $D = 0{,}2$ mm; $L = 5$ cm		Stab II gealtert $D = 0{,}2$ mm; $L = 5$ cm	
mm *Hg*		r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.
	$273{,}20^0$	1	1	1	1	1	1	1	1
	82,48	0,2617	0,2617	0,2542	0,2537	0,2579	0,2574	0,2575	0,2570
	20,42	$2{,}20_0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}19_3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}97_6 \cdot 10^{-2}$	$1{,}92_7 \cdot 10^{-2}$	$2{,}09_0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}03_2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}09_1 \cdot 10^{-2}$	$2{,}02_0 \cdot 10^{-2}$
769	4,21	$1{,}8_8 \cdot 10^{-4}$	$0{,}3_4 \cdot 10^{-4}$	$5{,}0_7 \cdot 10^{-4}$	$0{,}3_5 \cdot 10^{-4}$				
763	4,20					$6{,}14 \cdot 10^{-4}$	$0{,}25 \cdot 10^{-4}$	$7{,}60 \cdot 10^{-4}$	$0{,}30 \cdot 10^{-4}$
9,4	1,68					$5{,}94 \cdot 10^{-4}$	$0{,}05 \cdot 10^{-4}$	$7{,}36 \cdot 10^{-4}$	$0{,}06 \cdot 10^{-4}$
2,2	1,35	$1{,}5_7 \cdot 10^{-4}$	$0{,}0_3 \cdot 10^{-4}$	$4{,}7_5 \cdot 10^{-4}$	$0{,}03 \cdot 10^{-4}$				
	$0{,}00^0$	$(1{,}5_4 \cdot 10^{-4})$	—	$(4{,}7_2 \cdot 10^{-4})$	—	$(5{,}8_9 \cdot 10^{-4})$	—	$(7{,}30 \cdot 10^{-4})$	—
	$273{,}20^0$	$R = 5{,}15 \cdot 10^{-4}\ \Omega$		$R = 3{,}45 \cdot 10^{-4}\ \Omega$		$R = 0{,}248\ \Omega$		$R = 0{,}264\ \Omega$	

1) E. Grüneisen und E. Goens, Zeitschr. f. Physik 62, 263, Anm. 1, 1924.

vermutet wurde, auf Verunreinigung durch Blei zurückzuführen.

Für das Verhältnis von $r_{\|}/r_{\perp}$ und $\sigma_{\|}/\sigma_{\perp}$ ergibt sich Tabelle V, in der der Wert bei $4,2^0$ abs. auch wieder wegen der Kleinheit der reduzierten r-Werte unsicher ist. Die Tabelle V stimmt gut mit den Resultaten von **Grüneisen** und **Goens** überein.

Tabelle V.

T	$r_{\|}/r_{\perp}$	$\sigma_{\|}/\sigma_{\perp}$
$273,2^0$	1	$1,19_1$
82,4	1,03	1,23
20,4	1,14	1,36
4,2	(0,97)	(1,16)

Tabelle VI gibt Messungen an gezogenen Drähten aus Platin, Nickel, Eisen und Silber wieder. Besonders das Platin — dasselbe, das von mir früher auf Wärmeleitfähigkeit untersucht wurde — ist sehr rein und weist den kleinsten je beobachteten Restwiderstand auf. Der Restwiderstand des besten in Leiden untersuchten Platins ist etwa 10 mal so groß. Das untersuchte Eisen hat noch nicht befriedigende Reinheit, ist aber auch sehr viel reiner als das in Leiden geprüfte. Trotz der größeren Reinheit wird keines der 4 Metalle supraleitend.

Überblickt man die mitgeteilten Versuchsergebnisse, so muß man sagen, daß weder große Reinheit noch der gleichförmigste Kristallzustand an sich den Eintritt der Supraleitfähigkeit ermöglichen. Man könnte vielleicht daran denken, daß die Supraleitfähigkeit noch unterhalb $1,3^0$ abs. eintreten könnte; doch dürfte die Wahrscheinlichkeit hierfür gering sein, da ja alle Eigenschaften in der Nähe des absoluten Nullpunktes konstant werden müssen. Übrigens weisen alle untersuchten Metalle im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums noch eine Widerstandsänderung auf, die der Größenordnung nach durchaus dem nach **Grüneisens** Widerstandsformel zu Erwartenden entspricht. Dies deutet auch darauf hin, daß man sich im Gebiet des normalen Widerstandsverlaufs, nicht in der Nähe des Eintritts von Supraleitfähigkeit, befindet.

Nach allem muß man also wohl sagen, daß aller Wahrscheinlichkeit nach nicht alle Metalle supraleitend werden, sondern nur eine bestimmte Gruppe von Metallen, und man wird sich nun zuversichtlicher der Aufklärung der Gründe zuwenden können, die bei dieser Gruppe für das Zustandekommen der Supraleitfähigkeit maßgebend sind.

Tabelle VI. Widerstand von Platin, Nickel, Eisen und Silber.

He-Dampfdruck	T	*Pt* I		*Ni* III		*Fe* I		*Ag* I	
		$D = 2,0$ mm; $L = 6,3$ cm		$D = 0,5$ mm; $L = 5$ cm		$D = 0,2$ mm; $L = 5$ cm		$D = 0,5$ mm; $L = 5$ cm	
mm *Hg*		r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.
	$273,20^0$	1	1	1	1	1	1	1	1
	91,4	0,250	0,248						
	87,43			0,1179	0,1135	0,1169	0,0974	0,2349	0,2297
	78,86			$0,0919_3$	$0,0873_5$	$0,0919_4$	0,0719	0,1974	0,1919
	20,40	$6,0_7 \cdot 10^{-3}$	$4,44 \cdot 10^{-3}$	$6,62_2 \cdot 10^{-3}$	$1,61_0 \cdot 10^{-3}$	$22,82 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$10,00 \cdot 10^{-3}$	$3,23 \cdot 10^{-3}$
769	4,21			$5,07_8 \cdot 10^{-3}$	$0,05_8 \cdot 10^{-3}$	$21,60 \cdot 10^{-3}$	$0,05 \cdot 10^{-3}$	$6,82_4 \cdot 10^{-3}$	$0,03_7 \cdot 10^{-3}$
767	4,21	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \cdot 10^{-3}$						
2,2	1,35	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \cdot 10^{-3}$						
2,0	1,34			$5,02_7 \cdot 10^{-3}$	$0,00_7 \cdot 10^{-3}$	$21,56 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \cdot 10^{-3}$	$6,79_1 \cdot 10^{-3}$	$0,004 \cdot 10^{-3}$
	$0,00^0$	$(1,64 \cdot 10^{-3})$	—	$(5,02 \cdot 10^{-3})$	—	$(21,55 \cdot 10^{-3})$	—	$(6,78_7 \cdot 10^{-3})$	—
	$273,20^0$	$R = 1,911 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 1,80 \cdot 10^{-2}\,\Omega$		$R = 1,49 \cdot 10^{-1}\,\Omega$		$R = 3,95 \cdot 10^{-3}\,\Omega$	

Zum Schluß möchte ich noch hervorheben, daß die Untersuchung durch die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft unterstützt wurde, die insbesondere eine Siemenssche Pumpe von 2,4 m³ Saugleistung pro Minute zum Abpumpen des Heliumdampfes zur Verfügung stellte. Auch an dieser Stelle möchte ich hierfür meinen Dank zum Ausdruck bringen.

R. Seeliger (Greifswald), Die Entwicklung des Lichtbogens. (Nach Versuchen gemeinsam mit J. Schmekel.)

Die Bogenentladung unterscheidet sich von der Glimmentladung grundsätzlich nur durch die Vorgänge an der Kathode. In beiden Entladungsformen liegt zwar vor dieser ein Gebiet positiver feldbestimmender Raumladung und demgemäß ein Kathodenfall, in der Glimmentladung werden aber die Elektronen aus der (kalten) Kathode lediglich durch Ionenstoß (und vielleicht in geringer Menge durch einen photoelektrischen Effekt) ausgelöst, während in der Bogenentladung eine sehr viel intensivere Elektronenbefreiung durch thermische Effekte (und vielleicht auch durch das starke Feld) stattfindet. In dem Maße, wie mit der Zunahme der Stromstärke sich die Kathode erwärmt, nimmt ihre Elektronenemission zu und der Kathodenfall sinkt von dem hohen anomalen Wert der Glimmentladung ab bis zu Werten, die bald erheblich unter dem des normalen Kathodenfalls liegen und endlich in den für den Bogen charakteristischen Endwert übergehen. Unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln gelingt es, den kontinuierlichen Übergang der Glimmentladung in die Bogenentladung zum größten Teil zu stabilisieren und messend durch Aufnahme der Charakteristik zu verfolgen; ich habe a. a. O. bereits über diese Dinge zusammenfassend berichtet[1]). Nun ist bekanntlich an der Kathode der Glimmentladung, solange die Kathodenoberfläche noch nicht vollständig von der Entladung bedeckt ist, die Stromdichte konstant, d. h. unabhängig von der Stromstärke und steigt erst nach vollständiger Bedeckung proportional mit der Stromstärke weiter an. Andererseits ist im Zustand der Bogenentladung die Kathode wiederum nicht vollständig bedeckt und es ist auch die Stromdichte wiederum konstant, da die bedeckte Fläche — der sog. Brennfleck — proportional mit der Stromstärke wächst. Wir haben also die merkwürdige Tatsache einer mit zunehmender Stromstärke erst unvollständigen, dann vollständigen, dann aber wieder unvollständigen Bedeckung der Kathodenoberfläche. Wenn wir uns dies graphisch veranschaulichen, erhalten wir schematisch die in Fig. 1 gezeichnete Abhängigkeit der Stromdichte j von der Stromstärke. Da die Stromdichtewerte nicht nur von der Form und dem Material der Kathode, sondern auch vom Gasdruck abhängen — für die sog. normale Stromdichte der Glimmentladung ist dies schon lange bekannt, für den Brennfleck haben diese Abhängigkeit kürzlich Herr Schmekel und ich untersucht[1]) — ist eine maßstäblich richtige Wiedergabe nicht ohne weiteres zu geben und die Fig. 1 nur als ein die wesentlichen Züge enthaltendes Schema zu betrachten.

Der oben erwähnte stetige Übergang der Glimmentladung in die Bogenentladung legt nun die Vermutung nahe, daß auch der Brennfleck

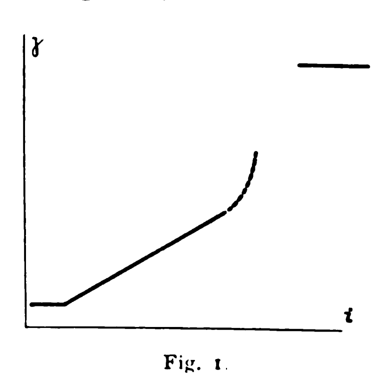


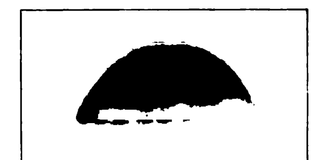
Fig. 1.

mit Steigerung der Stromstärke sich allmählich aus der vollständigen Bedeckung des anomalen Kathodenfalls entwickelt, d. h. also in dem Schema der Fig. 1, daß sich tatsächlich die Stromdichtekurve in der punktiert eingezeichneten Weise fortsetzt. Diese Entwicklung zu verfolgen, ist uns denn auch durch Wahl der richtigen Versuchsbedingungen gelungen. Eine Bedingung besteht, wie dies aus der fallenden Form der Charakteristik selbstverständlich ist, darin, daß man mit möglichst hoher Spannung und möglichst großem Vorschaltwiderstand arbeitet. Als ebenso wichtig hat sich aus den Vorversuchen ergeben, daß man alle Umstände vermeidet, die zu der vorzeitigen Konzentration der Entladung in einem Brennfleck führen können. Die Kathodenoberfläche muß dazu peinlichst sauber sein, es dürfen keinerlei „bogenbildende" Substanzen, d. h. Substanzen mit großer thermischer Elektronenemissivität in der Nähe der Kathode vorhanden sein und endlich muß das Füllgas wahrscheinlich absolut sauerstoffrei sein. Diese Bedingungen lassen sich mit der hier notwendigen Strenge erfüllen,

1) Physik. Zeitschr. **27**, 22, 1926.

1) Erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.





wenn man als Kathode einen Tropfen Quecksilber auf einem Quarzrohr benutzt, das im Vakuum in die Apparatur hineindestilliert ist und als Füllgas z. B. reinsten Stickstoff oder am besten (wegen der Nitridbildung) ein Edelgas verwendet. Die endgültige Form des Entladungsgefäßes ist in Fig. 2 gezeichnet. Es

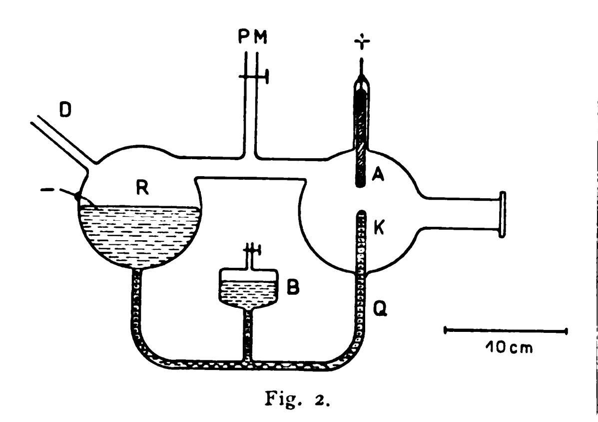


Fig. 2.

bedeutet darin K die Kathode auf dem Quarzrohr Q, A die Anode (aus Eisen), R ein mit dem Entladungsraum zum Zweck des Druckausgleiches in Verbindung stehendes Vorratsgefäß, das durch D mit dem Rückflußkühler der Destillationseinrichtung in Verbindung steht und B ein zweites Vorratsgefäß unter Überdruck für die Feineinstellung der Quecksilberkuppe; die Leitung PM führt zur Pumpe und zum Manometer. Als Spannungsquelle stand uns eine Vartabatterie von 3000 Volt zur Verfügung, die noch mit einer Hochspannungsdynamo von 3500 Volt in Serie geschaltet werden konnte, leider jedoch nur zu gewissen Tageszeiten, in denen die Erregernetzspannung die für diese sehr diffizilen Versuche erforderliche Konstanz besaß. Als Widerstände bewährten sich ein wassergekühlter Jodkadmiumwiderstand und eine Serie von Silitstäben.

Unter den genannten Bedingungen beobachtet man dann an der Kathode bei langsamer Steigerung des Stromes die folgenden Erscheinungen. Zunächst ist die Kathode nur zum Teil bedeckt, das Glimmlicht hat die Farbe der Emission des mit Quecksilberdämpfen gemischten Füllgases und der Kathodenfall ist normal. Sobald die Kathode vollständig bedeckt ist, steigt die Klemmspannung zunächst etwas an, da der Kathodenfall nun anomale höhere Werte annimmt, die Farbe des Glimmlichtes geht mehr und mehr über in die des weißen Hg-Lichtes. Bald aber beginnt die Klemmspannung zu sinken und nimmt kontinuierlich ab, die Kathode erstrahlt in blendend weißem Licht, und es erscheint über ihr die stark kontrahierte positive Säule. Ist der Druck des Füllgases nicht zu tief (etwa 10 cm), so beginnt nun aber bei einer Stromstärke von etwa 10 Milliamp. sich die Bedeckung von dem Quarzrohr abzulösen und sitzt dann wie eine scharfbegrenzte weißglühende Kappe auf dem oberen Teil des Kathodentropfens (photographische Aufnahme auf Tafel V). Diese Kappe zieht sich mehr und mehr zusammen, die Klemmspannung sinkt weiter, bis die Stabilisierung nicht mehr ausreicht und nun plötzlich im Inneren der Kappe irgendwo der noch viel kleinere und unruhig auf dem Tropfen umherwandernde Brennfleck mit dem (z. B. aus den Hg-Gleichrichtern bekannten) typischen Aussehen entsteht. Damit ist jedenfalls das Wesentliche, nämlich der Übergang der vollständigen anomalen Kathodenbedeckung in eine wiederum nur teilweise Bedeckung und dies wichtigste Anfangsstadium der Brennfleckentwicklung gegeben. Bemerkt sei noch, daß wir ganz analoge Erscheinungen dann auch an einer Kathode aus gereinigter und entgaster Kohle erhalten konnten; auf die Einzelheiten werden wir an anderer Stelle eingehen. Die Fläche der Kappe konnte an einem Okularmikrometer eines schwach vergrößernden Mikroskops gemessen werden; da die Kappe selten ganz ruhig sitzt, sondern auf der Oberfläche des Kathodentropfens langsam sich dreht, werden photographische Aufnahmen quantitativ genauere Werte liefern können. Es mag hier das in der Fig. 3 gezeichnete Beispiel

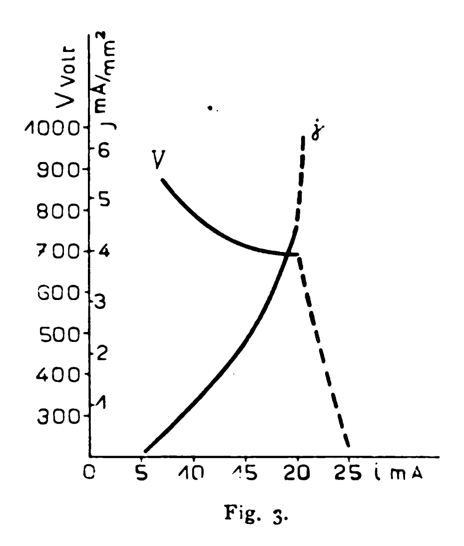


Fig. 3.

einer Messung genügen, aus dem die allmähliche Zusammenziehung der Kappe und die Vergrößerung der Stromdichte zu ersehen ist. Aufgetragen sind in Abhängigkeit von der Stromstärke die Stromdichte in der sich kontrahierenden Kappe und die Klemmspannung der Entladung. Zum Schluß reicht die Stabilisierung nicht mehr

aus, die Kappe zieht sich plötzlich zusammen und zugleich fällt die Spannung steil ab; die Bogenbildung ist dann vollendet.

R. Seeliger (Greifswald), Über die Temperatur des Gases in Entladungsröhren. (Nach Versuchen gemeinsam mit H. Strehler.)

Die wichtige Frage, wie hoch die wahre Temperatur des Gases in einer Entladungsröhre ist und wie weit man sie mit eingeführten Thermoelementen messen kann, hat bekanntlich von verschiedenen Seiten eine ganz verschiedene Beantwortung gefunden. Während einige Forscher die Ansicht vertreten, daß die Temperatur z. B. in der positiven Säule stets eine sehr hohe sei und Thermoelemente auch unter allen Vorsichtsmaßregeln nicht einmal der Größenordnung nach die richtigen Werte liefern, sind andere zu dem Ergebnis gekommen, daß man die Gastemperatur recht genau messen kann und daß sie — von extremen Fällen wie z. B. in der Bogensäule natürlich abgesehen — durchaus nicht hoch ist und etwa 100 Grad kaum überschreitet. Wir haben nun versucht, nach einer neuen Methode hier Klarheit zu schaffen. Einerseits messen wir die Temperatur und zwar die Verteilung derselben über den Querschnitt einer in einem zylindrischen Rohr erzeugten ungeschichteten Säule mit verschiebbaren Thermoelementen, andererseits benutzen wir das ganze Entladungsrohr als ein Gasthermometer konstanten Volumens und berechnen aus der mit der Entladung verbundenen Drucksteigerung die mittlere Gastemperatur. Die ersteren Messungen erlauben diese Drucksteigerung ebenfalls zu berechnen und der Vergleich der nach den beiden Methoden erhaltenen Werte ermöglicht dann unmittelbar zu beurteilen, wie weit die Angaben der Thermoelemente der Wirklichkeit entsprechen. Bedingung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist, daß die positive Säule den überwiegenden Teil des Entladungsrohres erfüllt und alle Toträume möglichst vermieden werden. Notwendig ist ferner die Benutzung eines genügend empfindlichen und dabei von Quecksilberdämpfen freien sowie kein großes Volumen beanspruchenden Manometers. Die erstere Bedingung läßt sich, da man die positive Säule bekanntlich beliebig lang machen kann, beliebig genau erfüllen und die Genauigkeit hängt nur ab von der zur Verfügung stehenden Spannung, die zur Überwindung des Spannungsabfalls in einer langen Säule notwendig ist. Die zweite der genannten Bedingungen konnten wir erfüllen mit Hilfe eines nach früheren Erfahrungen konstruierten Plattenmanometers[1]), dessen druckempfindlicher Teil aus einer in einer Metallbüchse eingespannten dünnen Glimmerplatte bestand. Auf diese ist in dem (durch eine einfache Rechnung zu ermittelnden) günstigsten Abstand vom Zentrum ein kleiner Spiegel befestigt, dessen Drehung infolge einer Durchbiegung der Platte mit Fernrohr und Skala beobachtet wird. Das Manometer wird mit einem Mc Leod geeicht. Günstig ist es, der Platte durch einen einseitigen Überdruck eine geringe Vorspannung zu geben; die Empfindlichkeit unseres Manometers beträgt dann bei günstigster Vorspannung etwa $^1/_{100}$ mm Hg, läßt sich aber wohl sicher noch erheblich steigern.

1) Zeitschr. f. techn. Phys. 1, 20, 1920.

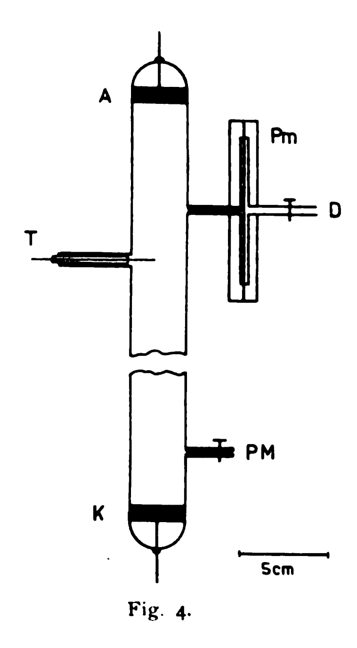


Fig. 4.

Die benutzte Entladungsröhre ist in Fig. 4 schematisch gezeichnet und wohl ohne weiteres verständlich. Bemerkt sei noch, daß alle Zuführungen kapillare Weite hatten und daß wir die verschiedensten Arten von Thermoelementen ausprobiert haben. Die Thermoelemente waren hergestellt aus Drähten von 0,02 mm Dicke und teils frei, teils in ein ganz dünnes Glasröhrchen eingeschlossen in die Entladung eingeführt. Einige Schwierigkeiten machte es, die Einführung so vorzunehmen, daß die für die Rechnung notwendige axiale Symmetrie der Temperaturverteilung nicht gestört wurde; es gelang dies zu erreichen durch eine vollkommen symmetrische Ausbildung der ganzen Anordnung. Bei freien Thermoelementen hat man natürlich auf äußerst sorgfältige Isolation des Meßstromkreises zu achten, um die Ergebnisse nicht durch Zweigströme zu verfälschen. Die besten Erfolge hatten wir bisher mit eingeschlossenen Thermoelementen, deren Benutzung zudem sehr einfach

ist und keinerlei besondere Vorsichtsmaßregeln erfordert. In Edelgasen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen (von insgesamt 10 Proz.) die manometrisch und die mit Thermosonden bestimmten Temperaturen überein und zwar liegen die Einzelwerte der Differenzen nach beiden Seiten gleichmäßig in einem Bereich von etwa ± 5 Proz. verteilt, so daß man bei Scheiteltemperaturen von 30—80 Grad (je nach der Stromstärke der Entladung) eine Temperaturbestimmung mit einer Genauigkeit von etwa 1 Grad erreichen kann. In Wasserstoff scheinen systematische Abweichungen vorhanden zu sein, die von der Art der benutzten Thermosonden und von dem Trockenheitsgrad des Gases abhängen; wir erklären sie als Folgeerscheinungen einer teilweisen Dissoziation des Wasserstoffs durch die Entladung und werden vielleicht den Dissoziationsgrad hier anknüpfend bestimmen können.

Der Notgemeinschaft und der Helmholtzgesellschaft sowie hinsichtlich der zur Durchführung der ersten Arbeit notwendigen Mittel dem Elektrotechnischen Verein Berlin haben wir für entgegenkommendste Unterstützung zu danken. Die beiden Arbeiten werden fortgesetzt und sollen nach Abschluß ausführlicher veröffentlicht werden.

Diskussion.

Herr Töpler: Ein kontinuierliches Zusammenziehen der Strombahn durch Stromverstärkung tritt für Atmosphärendruck an Anodenkugeln beim Übergange von Glimmentladung in gestielte Büschelentladung ein. Dieser Vorgang wird dadurch veranlaßt, daß bei hinreichender Stromdichte die beim Glimmen ansteigende Charakteristik im Entladungsraum vor der Anode mehr und mehr in fallende (Stiel des Büschels) übergeht unter Beihilfe von Gasströmungen. Ist an Ähnliches bei dem vom Vortragenden behandelten Falle zu denken, vielleicht unter Mitwirkung der Metalldampfbildung bei genügender Stromdichte, begünstigt durch den niedrigen Gasdruck?

Herr Seeliger: Die Metallverdampfung spielt keine ausschlaggebende Rolle, entscheidend ist vermutlich eine Ausbildung oder Umschichtung von Raumladungen.

Ludwig Flamm (Wien), Beiträge zur Wellenmechanik in nichtstationären Feldern.

L. de Broglie, A. Einstein und insbesondere E. Schrödinger haben die Wellenmechanik in jüngster Zeit in erfolgreicher Weise zur Erklärung der Quantenerscheinungen herangezogen. Auch hat E. Schrödinger in der zweiten Mitteilung seiner Arbeiten „Quantisierung als Eigenwertproblem“[1]) bereits die Rolle der Wellenmechanik in der klassischen Physik auseinandergesetzt. Demnach hat schon Hamilton die nach ihm benannten Sätze der Dynamik auf Grund optischer Analogien gefunden. Diesen Ideenkreis in seiner vollsten Allgemeinheit zu rekonstruieren, mag darum jetzt von Wichtigkeit sein.

Im Falle nichtstationärer Felder muß man voraussetzen, daß die Hamiltonsche Funktion auch die Zeit explizit enthält, so daß man für die Gesamtenergie W hat:

$$W = H(q_i, p_i, t).$$

Zur Hamilton-Jacobischen Integrationsmethode wird man durch den Ansatz geführt

$$W = -\frac{\partial S^*}{\partial t}, \quad p_i = \frac{\partial S^*}{\partial q_i}, \tag{1}$$

welcher Energie und Impuls auf eine einzige Wirkungsfunktion S^* zurückführt. Dies gibt oben eingesetzt die Hamiltonsche Partielle Differentialgleichung (H. P.)

$$\frac{\partial S^*}{\partial t} + H\left(q_i, \frac{\partial S^*}{\partial q_i}, t\right) = 0.$$

Ein vollständiges Integral derselben hat die Gestalt

$$S^* = S^*(q_i, t, \alpha_i)$$

mit den willkürlichen Integrationskonstanten α_i. Die Hamilton-Jacobische Integrationsmethode läßt sich deuten durch Wellen von der Gestalt

$$\psi = a \sin \frac{2\pi}{h} \Phi.$$

Ihre Phase ist gegeben durch

$$\Phi = S^*(q_i, t, \alpha_i) - \Theta(\alpha_i),$$

wobei Θ eine willkürliche Funktion der α_i bedeutet. Die Konstante h ist das Plancksche Wirkungsquantum, spielt aber in der klassischen Mechanik keine Rolle. Für jede spezielle Wahl der willkürlichen Integrationskonstanten α_i erhält man so eine bestimmte Schar fortschreitender Wellen. Eine Gruppe solcher Wellenscharen, welche durch die Werte der α_i innerhalb eines engen Bereiches bestimmt ist, schwächt sich, wie ich anderwärts gezeigt habe[2]), im allgemeinen durch Interferenz bis auf die Umgebung einer Stelle, welche nach E. Schrödinger dadurch bestimmt ist, daß alle Wellen der Gruppe dort in Phasenübereinstimmung sich befinden. Dieses

1) Ann. d. Physik (4) **79**, 489, 1926.

2) Die Grundlagen der Wellenmechanik. Physik. Zeitschr. 27, 600, 1926. Die neue Mechanik. Naturwissenschaften 14, 1926.

Interferenzmaximum ist demzufolge durch die Formeln gegeben:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_i} = 0.$$

Durch Einsetzen des Ausdruckes für Φ erhält man weiter

$$\frac{\partial S^*}{\partial \alpha_i} - \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha_i} = 0.$$

Es sind die Größen

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \alpha_i} = \beta_i$$

selbst wieder willkürliche Konstanten. Das Energiequantum der betrachteten Wellengruppe ist demzufolge um eine Stelle konzentriert, welche den Gleichungen genügt:

$$\frac{\partial S^*}{\partial \alpha_i} = \beta_i.$$

Das ist gerade der zweite Ansatz von Gleichungen der Hamilton-Jacobischen Integrationsmethode, welche die Bewegung eines mechanischen Systems vollständig bestimmen. Die die Wellengruppe erzeugenden einzelnen Wellenscharen werden von L. de Broglie einfach als Phasenwellen bezeichnet.

Auf diese Phasenwellen soll nunmehr auch das Fermatsche Prinzip angewendet werden. Dieses wird man vom Standpunkt der Wellentheorie mit L. de Broglie[1]) zweckmäßiger so aussprechen, daß die Strahlenbewegung durch die Bedingung bestimmt ist:

$$\delta \int_P^{P'} d\Phi = 0 \qquad (2)$$

zwischen irgend zwei festgehaltenen Raum-Zeitpunkten P und P'; denn eine von einem Punkt A zur Zeit t ausgehende Wellengruppe wird sich in einem Punkte A' zur Zeit t' nur dann nicht schwächen, wenn Phasenübereinstimmung herrscht. Für die Phasenwellen ergibt sich weiter:

$$\delta \int_P^{P'} d\Phi = \delta (S^{*\prime} - S^*).$$

Im Hinblick darauf, daß die Raum-Zeitpunkte P und P' bei der Variation festzuhalten sind, gibt das Fermatsche Prinzip (2) weiter

$$\sum \left(\frac{\partial S^{*\prime}}{\partial \alpha_i} - \frac{\partial S^*}{\partial \alpha_i} \right) \delta \alpha_i = 0.$$

Nun sind die $\delta \alpha_i$ vollkommen willkürlich und voneinander unabhängig, so daß notwendig die Gleichungen folgen

$$\frac{\partial S^{*\prime}}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial S^*}{\partial \alpha_i} = \text{Const},$$

also das zweite System von Gleichungen der Hamilton-Jacobischen Integrationsmethode auch aus dem Fermatschen Prinzip als Folgerung sich ergibt. Andererseits erhält man für das Differential

$$d\Phi = dS^* = \sum \frac{\partial S^*}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial S^*}{\partial t} dt$$

zufolge des ersten Systems von Gleichungen der Hamilton-Jacobischen Integrationsmethode (1)

$$d\Phi = \Sigma p_i dq_i - W dt.$$

Nun gilt für die Lagrangesche Funktion die Formel

$$L = \Sigma p_i \dot{q}_i - W,$$

so daß man weiter schreiben kann:

$$d\Phi = L\, dt.$$

Dadurch geht das Fermatsche Prinzip (2) für die Phasenwellen direkt in das Hamiltonsche Prinzip über

$$\delta \int_t^{t'} L\, dt = 0$$

zwischen fixen Raum-Zeitgrenzen.

Eigentlich ist es verwunderlich, daß diese kraftvollen, schon von Hamilton entwickelten Ideen bis vor kurzem nur vereinzelt Anklang fanden, wie beispielsweise bei Felix Klein. Doch hat offenbar erst das spezielle Relativitätsprinzip durch seine Identifizierung von Materie und Energie diesen Vorstellungen eine tiefere Bedeutung verliehen. Nach der Wellenmechanik ist die Dynamik der Materie durch die Strahlenbewegung der Phasenwellen gegeben, also den durch diese hervorgerufenen Energietransport. Der Zusammenhang zwischen Wellenausbreitung und Strahlenbewegung ist im allgemeinen ein verwickelter. Dieser soll für den Spezialfall des Einelektronenproblems näher diskutiert werden. Es ist die Strahlenbewegung nach Richtung und Geschwindigkeit durch den Vektor $\mathfrak{v}$ der Elektronengeschwindigkeit gegeben. Man hat im allgemeinsten Falle das äußere Feld als durch ein skalares Potential V und ein Vektorpotential $\mathfrak{A}$ bestimmt vorauszusetzen. Die Richtung der Wellennormale ist parallel dem Gesamtimpulsvektor

$$m\mathfrak{v} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}.$$

Demzufolge haben nur in rein elektrischem Felde, also für

$$\mathfrak{A} = 0,$$

Wellenstrahl und Wellennormale die gleiche Richtung. Sonst im elektromagnetischen Felde, also für

$$\mathfrak{A} \neq 0,$$

haben Wellenstrahl und Wellennormale im allgemeinen verschiedene Richtung. Zur Berechnung

1) Thèses. Paris 1924, S. 32.



der Normalgeschwindigkeit u der Wellenausbreitung findet bereits L. de Broglie, der sie als Phasengeschwindigkeit bezeichnet, die Formel

$$\frac{W}{u} = \left| m\mathfrak{v} + \frac{e}{c}\mathfrak{A} \right|.$$

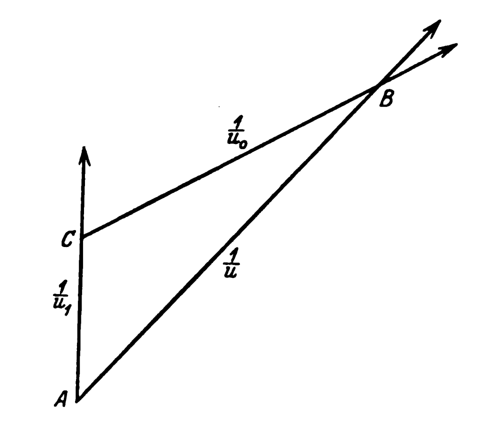
Sie zeigt, daß in einem rein elektrischen Felde, also für

$$\mathfrak{A} = 0,$$

u in irgendeinem Punkte nur von dem Betrag von $\mathfrak{v}$ und nicht von seiner Richtung abhängt, somit Isotropie vorhanden ist. Sonst hingegen im elektromagnetischen Felde, also für

$$\mathfrak{A} \neq 0,$$

ändert sich u, wie die Formel zeigt, auch mit der Orientierung von $\mathfrak{v}$ gegen $\mathfrak{A}$; es herrscht



Anisotropie. Bezeichnet man für den isotropen Fall entsprechend

$$\mathfrak{A} = 0$$

die Phasengeschwindigkeit mit u_0, so gilt

$$\frac{W}{u_0} = \left| m\mathfrak{v} \right|.$$

Bezeichnet man für den anisotropen Zusatz entsprechend

$$\mathfrak{v} = 0$$

die Phasengeschwindigkeit mit u_1, so ergibt sich

$$\frac{W}{u_1} = \left| \frac{e}{c}\mathfrak{A} \right|.$$

Dann läßt sich die allgemeine Formel so interpretieren, daß sich die reziproken Phasengeschwindigkeiten

$$\frac{1}{u}, \; \frac{1}{u_0}, \; \frac{1}{u_1},$$

was Hamilton als Langsamkeit bezeichnet, in der gezeichneten Weise zum Dreieck ABC zusammenfügen. Es hat $\overrightarrow{AC}$ die Orientierung des Vektors $e\mathfrak{A}$, $\overrightarrow{CB}$ die Richtung des Strahles und $\overrightarrow{AB}$ die Richtung der Wellennormale. Ein Modell, welches eine ums Zentrum C sich drehende Kurbel CB darstellt, durch deren Endpunkt B eine um den exzentrischen Punkt A drehbare Leiste zwangläufig geführt ist, bringt die Abhängigkeit von Strahl und Welle zum Ausdruck. (Das Modell wird demonstriert.)

Diskussion.

Herr F. Noether: Die vorgetragenen Gleichungen beziehen sich nicht auf die eigentliche Schrödingersche Theorie, die von der partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung ausgeht, sondern nur auf ein Zwischenglied zwischen der klassischen Mechanik und der neuen Theorie.

Georg Stetter (Wien), Massenbestimmung von Atomtrümmern.

Seit der Zertrümmerung des Stickstoffkerns durch Rutherford im Jahre 1919 sind durch die Arbeiten der Cambridger und Wiener Physiker zu diesem Problem eine Menge experimenteller Tatsachen zutage gefördert worden, die interessante theoretische Folgerungen sowie neue Arbeitshypothesen ermöglichten. Wohl die naheliegendste, aber lange nicht klar beantwortete Frage war die nach dem Charakter der bei der Zertrümmerung ausgeschleuderten Teilchen. Wir werden uns zunächst zufrieden geben, wenn wir den Quotienten e/m (Ladung: Masse) bestimmen können: einer schließlichen Festlegung der Masse durch eine Absolutbestimmung der Ladung (elektrometrisch) stehen ja keine prinzipiellen Schwierigkeiten entgegen. Im übrigen ist die Zahl vernünftiger Annahmen für den Wert von e ohnehin nicht groß.

Zu dem Werte e/m gelangt man bekanntlich, indem man die Ablenkung des bewegten Teilchens im elektrischen und im magnetischen Felde mißt. Eine zu diesem Zwecke geschaffene Versuchsanordnung habe ich vor etwa einem Jahre in der Zeitschr. f. Physik[1]) beschrieben. Hier müssen einige Andeutungen genügen. Die Eigenart der Aufgabe bringt ihre besonderen Schwierigkeiten mit sich: vor allem die ungeheuer kleine Intensität (einzelne Atome) der zu messenden Strahlung. Die große Härte der Strahlen erfordert hohe elektrische Feldstärken, diese wieder ein ausgezeichnetes Vakuum; die Schwierigkeiten, die in der Beobachtung nach der Szintillationsmethode an sich liegen, wurden durch die an den Wiener Instituten gesammelten Erfahrungen verhältnismäßig leicht überwunden.

1) Zeitschr. f. Physik 34, 158, 1925.



Der erste Punkt (Intensität) war ausschlaggebend für die Wahl der Methode: Aston's Anordnung bietet ja nicht nur den Vorteil, daß man e/m (und somit m) direkt aus einem Versuch erhält (Massenspektrograph), sondern den hier viel bedeutsameren einer Energiekonzentration am Punkte der Beobachtung dadurch, daß Strahlen verschiedener Geschwindigkeit in diesem „Brennpunkt" vereinigt werden. Die Ablenkung erfolgt bekanntlich in beiden Feldern in der gleichen Ebene (mit verschiedenem Vorzeichen): dies ermöglicht die Verwendung einer linearen Strahlungsquelle, also einer größeren Strahlenmenge als bei einem Punktstrahler. Trotzdem wäre die Ausbeute an beobachtbaren Strahlen noch viel zu gering, um eine erfolgreiche Zählung zu ermöglichen, wenn nicht einige spezielle Details hier eine wesentliche Verbesserung gebracht hätten: ein Spaltsystem besonderer Konstruktion, das bei kleiner Bildbreite relativ große Intensität gibt; die Erfassung eines möglichst großen Geschwindigkeitsbereiches unter Verzicht auf übermäßige Genauigkeit (Anordnung der Blende); Stellung des Szintillationsschirmes senkrecht zum Strahlengang statt in der „Brennebene" (der dadurch bewirkte Nachteil, daß die „Bilder" z. T. unscharf werden, wird durch Variation der sorgfältig geeichten Felder kompensiert); schließlich äußerst kompendiöser Zusammenbau des ganzen Apparates zur Verkürzung des Strahlenganges.

Was die mit diesem Apparat bisher durchgeführte Arbeit betrifft, handelte es sich zuerst um Eichmessungen mit bekannten α-Strahlungsquellen, die leicht in genügender Stärke hergestellt werden können, um die Messung mit großer Genauigkeit (1 Proz.) durch Hin- und Herschieben des Beobachtungsmikroskopes ausführen zu können. Die Resultate mit diesen Quellen (*RaEm*, *RaA*, *RaC*, *Po*) brachten natürlich nichts Neues, wenn auch die Art der e/m-Bestimmung neu war. Dagegen brachte ein Versuch mit natürlichen H-Strahlen aus Paraffin eine weit präzisere Bestätigung dieser Teilchen als Protonen, als durch eine ältere Arbeit Rutherfords vorlag. Die durch Auszählen gewonnene Kurve zeigt Fig. 1.

Später habe ich auch mit schwachen α-Quellen Kurven aufgenommen, um Bildbreite, Kurvenform usw. genau kennen zu lernen. Dabei (Fig. 2) ergab sich neben den gewöhnlichen α-Teilchen (α^{++}) sehr schön das Auftreten von einfach geladenen *He*-Atomen (α^{+}), wie sie bekanntlich zuerst von Rutherford entdeckt und untersucht worden sind. Das Intensitätsverhältnis, das sich bei den beständigen Umladungen herstellt, ändert sich mit abnehmender Reichweite zugunsten kleinerer Ladung und ergab sich dementsprechend auch bei meinen Versuchen als von der verwendeten Strahlungsquelle und Absorption abhängig. Bei dem hier wiedergegebenen Versuch ist für die α^{+}-Strahlen die Vereinigung auf dem Schirm (Fokussierung) unvollständig, da ja — durch die Wahl der

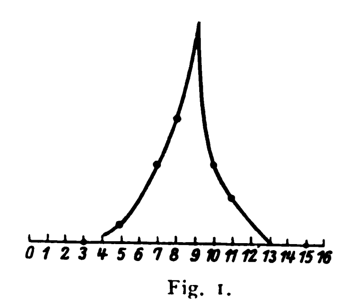


Fig. 1.

Feldstärken — auf die α^{++}-Strahlen, „scharf eingestellt" war; trotzdem ist, wie man sieht, das betreffende Maximum recht deutlich und auch ganz an der erwarteten Stelle. Neutrale Teilchen, die ja die Felder unabgelenkt durchfliegen müssen, können bei meiner Anordnung (wegen der Blende) nicht zur Beobachtung gelangen, wenn man nicht besonders darauf ausgeht.

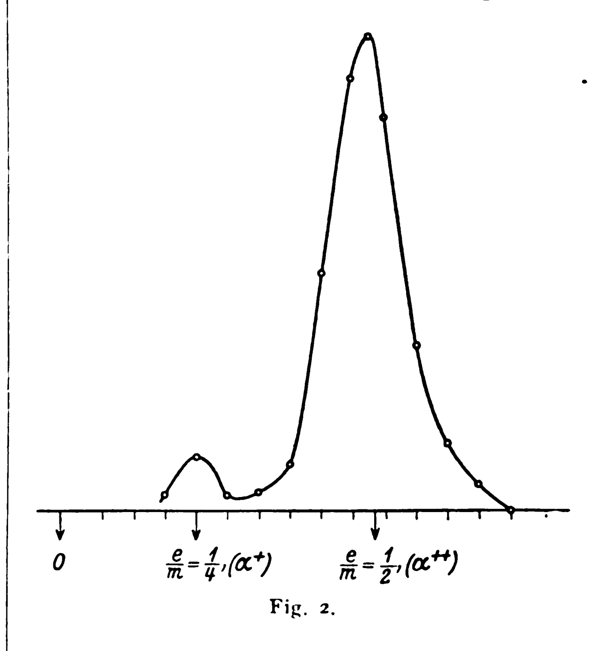


Fig. 2.

Auch bei Versuchen an Atomtrümmern wird man sich zunächst darüber klar werden müssen, nach was für Teilchen (in bezug auf e/m und v) man eben suchen will. Leichte Atomtrümmer, deren e bzw. m nur wenige Einheiten beträgt, müssen bei Verteilung über einen genügend großen Geschwindigkeitsbereich alle gleichzeitig (wenn auch nicht gleichzeitig „scharf") auf dem Schirm zur Beobachtung kommen. Dann sind noch nach anderen Versuchen (Wilsonauf-

nahmen) schwere Teilchen zu erwarten, nämlich die Restkerne (vielleicht mitsamt dem eingedrungenen α-Teilchen), die nach unseren jetzigen Kenntnissen die Elektronenhülle im großen und ganzen behalten dürften, also etwa als einfach oder doppelt geladene Ionen auftreten könnten. Nach diesen wurde bisher nicht gesucht, hauptsächlich deshalb, weil man gar nicht weiß, ob sie überhaupt Szintillationen erregen und diesbezügliche Vorversuche erst gemacht werden müssen. Im übrigen gelangen diese Restkerne bei den Messungen an leichten Atomtrümmern gar nicht auf den Schirm.

Zu einer erfolgreichen e/m Bestimmung mit dem Massenspektroskop gehört außerdem eine ungefähre Kenntnis der Geschwindigkeit v. Nun liegen für eine große Zahl von Elementen orientierende Zertrümmerungsversuche, insbesondere von Kirsch und Petterson und deren Mitarbeitern, vor, deren Resultate: Ausbeutezahlen und Reichweiten, mir zur Verfügung standen. Wenn man auch Gründe hat, die hierbei auftretenden Sekundärstrahlen in der Hauptsache als H-Partikeln und reflektierte α-Strahlen anzusehen, so kann man natürlich doch aus der Reichweite keinen sicheren Schluß auf die Geschwindigkeit ziehen, selbst wenn man die Geigersche Beziehung als gültig hinnimmt, was für kleine Reichweiten sicher nur eine grobe Annäherung bedeutet. Andrerseits können eben Geschwindigkeitsmessungen erst gemacht werden, wenn einmal e/m mit Sicherheit bekannt ist. An natürlichen H-Strahlen und Atomtrümmern aus Al, für die diese Frage heute erledigt ist, die Beziehung zwischen Reichweite (Szintillation!) und Geschwindigkeit festzustellen, ist eine der nächsten Aufgaben, die bei uns in Wien gelöst werden sollen. Für die massenspektroskopische Untersuchung muß man also, von einem vermuteten Wert von v ausgehend, die Feldstärken nach unten und oben variieren, bis man eine zur Zählung genügende Intensität auf den Schirm bekommt. Diese Notwendigkeit des Probierens bedeutet keinen grundsätzlichen Mangel der Methode, liegt doch bei anderen spektroskopischen Methoden (z. B. der Röntgenspektroskopie) die Sache ganz ähnlich; die Versuche werden dadurch bloß etwas langwierig. Dies ist auch ein Hauptgrund, warum die Messungen an Atomtrümmern aus C und Fe noch nicht abgeschlossen werden konnten; hier sollen nur die Resultate mit Al, die als endgültige anzusehen sind, besprochen werden[1]). (Über dieses Element lagen besonders eingehende Zertrümmerungsversuche von E. A. W. Schmidt vor.) Es wurden verschiedene Anordnungen von Quelle und Substanz versucht, z. B. mit Al-folie ausgekleidetes Emanationsröhrchen, mit RaC aktivierter Al-draht usw. Am günstigsten in punkto Ausbeute, Verseuchungsfreiheit und

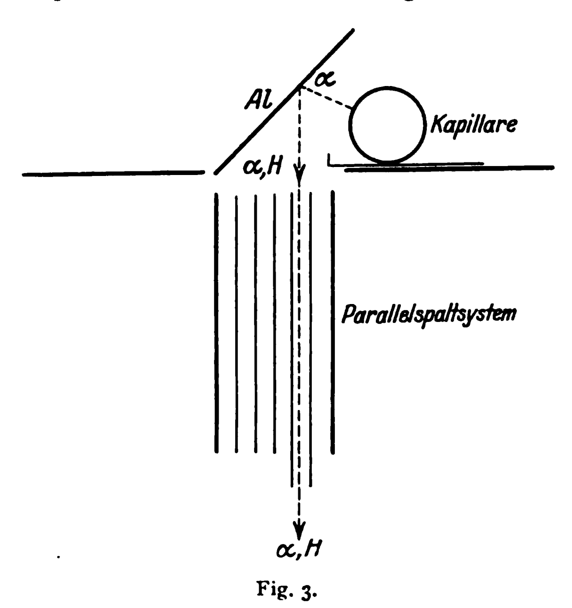


Fig. 3.

Freiheit von direkter Strahlung (weitreichende α und natürliche H) erwies sich schließlich der in Fig. 3 skizzierte Aufbau.

Seitlich über dem Spalt liegt auf einem Al-bord die hoch-α-durchlässige, emanationsgefüllte Kapillare; über dem Spalt, unter etwa 45° Neigung ein Streifen aus Al-blech. Es ist dafür gesorgt, daß nur Strahlen vom Al (Atomtrümmer und reflektierte α) nach unten in das Spaltsystem gelangen können. Das so aufgenommene Massenspektrum zeigt Fig. 4.

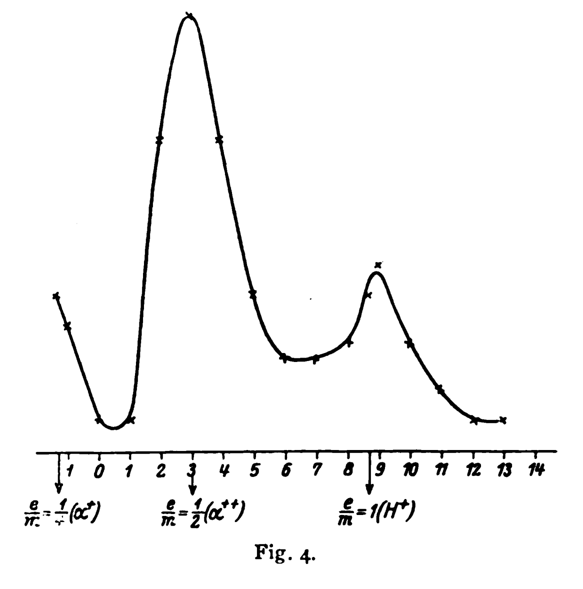


Fig. 4.

1) Näheres siehe Mitteilungen d. Inst. f. Radiumforschung, Nr. 181.

Die Ausbeute ist nun bei Atomtrümmern ganz allgemein noch wesentlich kleiner als bei natürlichen H-Strahlen aus Paraffin, wenn auch glücklicherweise bei weitem nicht so klein, wie sie ursprünglich von Rutherford und Chadwick angegeben war. (Schon während des Baues meines Apparates hatten ja Kirsch und Pettersson Versuche gemacht, die mich über diesen Punkt beruhigten.) Die Fehlergrenze muß somit etwas höher, etwa mit 5 Proz., angesetzt werden. In der Kurve sieht man deutlich neben dem großen Maximum der reflektierten α-Strahlen ($e/m = {}^1/_2$) ein zweites, scharfes Maximum bei $e/m = 1$ (Einheiten sind das Elementarquantum und das Atomgewicht des Wasserstoffs): damit sind

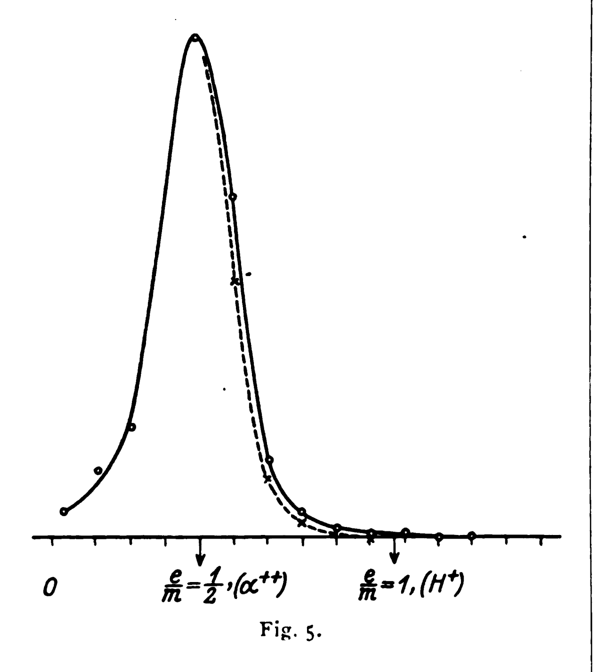


Fig. 5.

H-Strahlen als Atomtrümmer aus Al erwiesen. Die Übereinstimmung auf etwa 2 Proz. erscheint befriedigend, ebenso die Übereinstimmung der Ausbeute mit der von Schmidt angegebenen Zahl, nämlich 30 pro Million α-Teilchen pro cm Luftäquivalent. Der Wiederanstieg der Kurve nach links ist den α^+-Teilchen, die hier ziemlich zahlreich sein müssen, zuzuschreiben. Es war wünschenswert, das obige Resultat durch einen Leerversuch zu ergänzen: wenn auch die Tatsache des H-Maximums an sich kaum bestritten werden kann, so wäre es doch möglich, daß ein beträchtlicher Teil seines Ordinatenwertes gestreuter α-Intensität zuzuschreiben wäre. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt die Kurve (Fig. 5), die einen Versuch mit reiner α-Strahlung unter gleichen Verhältnissen (H-Einstellung, α unscharf) wiedergibt. Die α-Intensität ist an der H-Stelle längst auf Null abgesunken.

Die vorläufigen Versuche mit C und Fe deuten ebenfalls auf H-Charakter der aus diesen Elementen abgespaltenen Atomtrümmer.

Zum Schlusse noch ein Wort der Entschuldigung: wenn diese Messungen für unsere Erwartung viel zu langsam fortschreiten, so hat das seinen Grund darin, daß für einen gelungenen Versuch immer zahlreiche technische Bedingungen erfüllt sein müssen: hohe Präparatstärke, absolute Verseuchungsfreiheit, tadelloses Vakuum usw. Das schwerste Hindernis für rasche Arbeit aber ist wohl die Szintillationsmethode, die als letzte Bedingung das Vorhandensein nicht nur empfindlicher, sondern auch gut ausgeruhter, gut disponierter Zähler (Beobachter) voraussetzt. Deshalb ist auch in Wien unser aller Bestreben darauf gerichtet, andere Beobachtungsmethoden für unsere Zwecke auszubilden. In diesem Zusammenhange möchte ich mitteilen, daß es kürzlich Ortner und mir in Wien gelungen ist, einzelne H-Strahlen nur vermittels der Primärionisation im Lautsprecher hörbar zu machen. Diese und andere methodische Fortschritte ermutigen mich, die Hoffnung auszusprechen, daß wir dann rascher einen Überblick über die vielen Fragen bekommen werden, die heute grundsätzlich schon lösbar sind.

W. Busse (München), Über die Ionisation bei der langsamen Oxydation von Phosphor.

Die in Luft von Zimmertemperatur erfolgende langsame Oxydation des weißen Phosphors ist außer mit Leuchten und Ozonbildung auch mit Ionenbildung im umgebenden Gase verbunden. Die Oxydation erfolgt vorwiegend in zwei Stufen, Bildung von Phosphortrioxyd und Phosphorpentoxyd. Die Ozonbildung geht nach van t' Hoff der Trioxydbildung parallel:

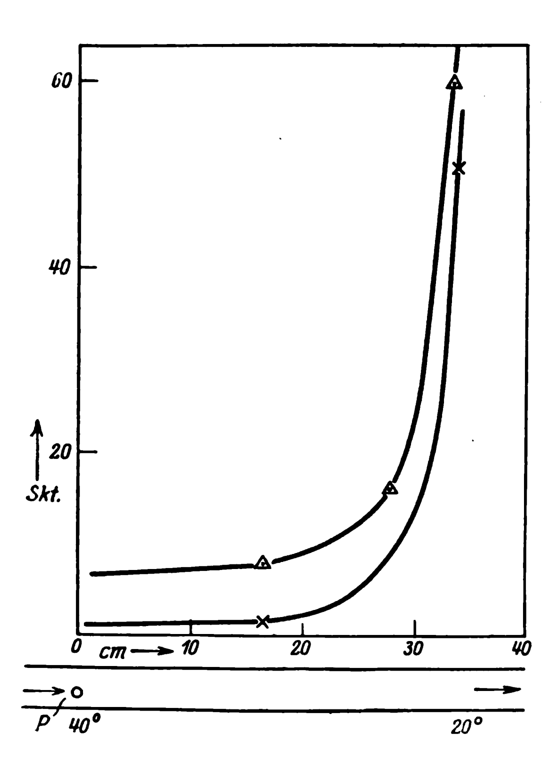
$$P_2 + 2\,O_2 = P_2O_3 + O, \; O + O_2 = O_3.$$

Harms zeigte, daß die zur Oxydation verbrauchte Sauerstoffmenge bedeutend größer ist als die erzeugte Ionenmenge. Auf etwa 10^6 Sauerstoffmoleküle kommt nur 1 Ion. Da die erzeugte Ozonmenge von der Größenordnung des Sauerstoffs ist, ist damit wie auch Gockel gezeigt hat, das Ozon als Träger der Leitfähigkeit ausgeschlossen. Ebenso konnte auch lichtelektrischer Effekt von Seite der leuchtenden P-Oberfläche in keiner Weise festgestellt werden. Im folgenden wird an Hand weiterer experimenteller Resultate der Nachweis geführt, daß die Leitfähigkeit durch die Dissoziation einer



im Oxydationsprozeß entstehenden Säure hervorgerufen wird[1]).

Zunächst läßt sich auf verhältnismäßig einfache Weise zeigen, daß der ionisierende Vorgang in der Dissoziation irgendeines der bei der Oxydation entstehenden Produkte besteht. Befindet sich ein Stück Phosphor in einem von Luft durchströmten Messingrohr, in dem die Temperatur mit der Entfernung vom *P* schnell abnimmt, wie aus der Figur deutlich wird, — die



Temperatur der Luft beträgt am Orte des *P* annähernd 40° C, im Abstande von 20 cm ist sie auf 22° gesunken und beträgt in der Entfernung von 35 cm noch 20° — so nehmen die im Luftstrom vorhandenen Ionenkonzentrationen in der in der Figur dargestellten Weise zu. Im Temperaturgebiet von 22—20° findet ein plötzlicher Anstieg der erzeugten Mengen statt, der die in Nähe von *P* vorhandene Ionisierung um ein Vielfaches übertrifft. Lichtelektrischer Effekt von seiten der *P*-Oberfläche erscheint demnach ausgeschlossen; längs des Rohres ist ebenfalls kein sichtbares Leuchten wahrzunehmen. Es ist auch unwahrscheinlich, daß irgendeine unsichtbare Strahlung im Rohre auftritt. Demnach nehmen wir an, wie sich weiter bestätigt, daß Dissoziation vorliegt. Dafür sprechen auch die Beobachtungen von Guggenheimer, Schenck und Breuning, welche fanden, daß ohne Anwesenheit von Wasserdampf keine Ionisation erfolgt. Besondere Schlüsse ließen sich daraus allerdings nicht ziehen, da die Oxydation durch den Wasserdampf in heute noch nicht durchsichtiger, entscheidender Weise beeinflußt wird und die Ionisation der Oxydation parallel geht.

Die Abnahme der Beweglichkeit der Ionen mit wachsendem Alter ist zunächst von Harms näher verfolgt worden. Die anfänglich fast molekularer Größe entsprechende Beweglichkeit nimmt sehr schnell ab und erreicht nach einigen Sekunden Werte von 10^{-3} bis 10^{-4} cm/sec pro Volt/cm, entsprechend Ionenradien von 10^{-6} bis 10^{-5} cm, deren Größe in hohem Maße abhängt von der leicht variablen Konzentration der anlagerungsfähigen neutralen Phosphoroxyde, dem Feuchtigkeitsgehalt und dem Einfluß geringer Temperaturdifferenzen. Wichtig ist aber, daß die so beobachteten, jeweils vorhandenen größten Ionen nur einen kleinen Teil der Gesamtzahl ausmachen. Es ist nämlich durchaus keine einheitliche Ionengröße vorhanden, sondern es liegt ein weiter Bereich von Größen vor; es läßt sich ein „kontinuierliches Spektrum" der Beweglichkeiten experimentell ermitteln[1]). Die den kleinsten vorhandenen Ionen entsprechende Grenze zeigt sogar auffallend große Beweglichkeiten mit Ionenradien von 10^{-8} bis 10^{-7} cm an. Dabei fällt es auf, daß unter besonderen Umständen die Beweglichkeiten der negativen Ionen bedeutend größer ausfallen als die gleichzeitig vorhandenen größten Beweglichkeiten der positiven Ionen; so beträgt z. B. die Beweglichkeit des negativen Ions 8 cm/sec pro Volt/cm, die des positiven Ions 1 cm/sec pro Volt/cm. Zur Erklärung dieses Unterschiedes bleibt nur die Annahme übrig, daß die negativen Ionen höher geladen seien als die positiven. Man findet, wie weiter unten noch deutlicher wird, daß die positiven Ionen vielfach einfach geladen sind[2]), während das negative Ion vier- auch sechsfache Elementarladung trägt. Dadurch ist wiederum gezeigt, daß Dissoziation eines Produktes der Oxydation vorliegt; denn im Falle lichtelektrischen Effekts könnten höchstens die positiven Ionen mehrfach geladen auftreten. Das negative Ion dagegen wäre einfach geladen zu erwarten. Eine nachträgliche Zusammenlagerung kommt wegen der Kleinheit der Teil-

1) Im vorliegenden Bericht sind die exp. Ergebnisse auszugsweise enthalten. Eine ausführliche Darstellung erfolgt demnächst in den Ann. d. Phys.

1) Vgl. W. Busse, Ann. d. Phys. **81**, 262, 1926.

2) Aus der unten erörterten Wahl der für die Dissoziation in Frage kommenden Säure geht deutlich hervor, daß in vielen Fällen einfache Ladung vorliegt, weil danach die maximale Ionenladung 8 Elementarquanten nicht überschreiten kann.



chen mit Radium von 10^{-7} cm nicht in Frage, da die zu dem Zweck erforderlichen Radien mindestens $4 \cdot 10^{-6}$ betragen müßten, damit ein doppelt geladenes Ion entstände. Im obigen Fall der kleinsten Größen handelt es sich offenbar, wie aus der an großen Ionen verfolgbaren Wachstumsgeschwindigkeit hervorgeht, um solche, die erst unmittelbar vor der Messung, teilweise erst direkt im Felde des Kondensators entstanden sind, deren Alter also bedeutend weniger als eine Sek. beträgt, wodurch der obige Befund, daß die Ionen großenteils erst allmählich im Luftstrom entstehen, sich gut bestätigt.

Das gleichzeitige Vorhandensein verschiedenfach geladener Ionen ermöglicht außerdem, den Einfluß der Ionenladung auf die angelagerte Masse quantitativ zu untersuchen. Die angelagerte Masse nimmt direkt proportional mit der Ladung des Ions zu, wie folgende Tabelle bestätigt:

Elementarquanten	$R \cdot 10^6$ cm	Verhältnis der Massen
4	2,85	$\frac{22,4}{5,9} = 4\ (\pm 5$ Proz.)
1	1,76	
2	3,4	$\frac{39,2}{19,6} = 2$
1	2,7	
4	5,0	$\frac{125}{64} = 2$
2	4,0	

Geringe Abweichungen rühren her von der geringen Unsicherheit hinsichtlich Festlegung der zugehörigen Entladespannung. Beachtenswerterweise bewährt sich die Berechnung der Masse prop. dem Kubus des Radius gut. Übrigens kommt obigem Ergebnis für das Verhalten der Ionen allgemeine Gültigkeit zu. Dem Umstande, daß im vorliegenden Falle der Phosphorionen geradezu ideale Verhältnisse zur Ermittlung eines solchen Zusammenhangs vorliegen, falls es gelingt, den Fall verschieden geladener, gleichzeitig vorhandener Ionen zu verwirklichen, ist es zu verdanken, daß obige Beziehung so quantitativ genau hervortritt.

Weitere Aufklärung über das Auftreten mehrfacher Ladung verschafft die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der erzeugten Ionenmengen. Sie läßt deutlich verfolgen, wie mit steigender Temperatur die Dissoziation wachsend mehrstufig erfolgt; die negativen Ionen sind vorwiegend vier- und sechsfach, maximal achtfach geladen; die positiven Ionen werden mit maximal vierfacher Ladung nachgewiesen, doch scheint höhere Ladung nicht ausgeschlossen. Bemerkt sei noch, daß bei einer gewissen Temperatur, die von der anfänglichen Temperatur, bei der der Phosphor dem Luftstrom ausgesetzt wird, abhängig ist, ein Maximum der Dissoziation sich ausbildet, so daß bei weiter steigender Temperatur die mehrstufige Dissoziation allmählich verschwindet.

Aus der Temperaturverteilung geht hervor, daß das fragliche Produkt maximal achtbasisch zu dissoziieren vermag. Es liegt hier also der interessante Fall vor, daß wir imstande sind, Rückschlüsse zu ziehen auf die Zahl der Elementarquanten eines Ions, ohne daß die sonst erforderliche Ermittlung der Größe des Partikels durch Bestimmung seiner Fallgeschwindigkeit im elektrischen Felde erforderlich wäre. Außerdem bildet die hier betrachtete Ionisation den ersten einwandfrei beobachteten, allgemeineren Fall primär, d. h. ohne nachträgliche Zusammenlagerung entstandener, mehrfach geladener Ionen in Gasen.

Wie bemerkt, findet ohne Anwesenheit von Wasserdampf keine Ionenbildung statt, ganz im Einklang mit vorliegendem Ergebnis, daß der ionisierende Prozeß in der Dissoziation einer durch die Oxydation entstehenden Säure besteht, die maximal dissoziierende, acht Wasserstoffatome enthalten muß. Von den bekannten, aus dem Verhalten der Säuren in Lösungen abgeleiteten Formeln entspricht keine dieser Forderung. In Betracht kämen folgende Säuren: Die Pyrophosphorige Säure ($H_4P_2O_5$), die Unterphosphorsäure (H_2PO_3) und die Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$). Die erstere Säure, die sich aus Phosphortrioxyd unter Addition von Wassermolekülen ($P_4O_6 + 4H_2O = 2H_4P_2O_5$) ableitet, scheidet aus, weil alle Beobachtungen dafür sprechen, daß P_4O_6 ohne Anwesenheit von Sauerstoff, d. h. ohne vorherige Bildung höherer Oxyde nicht ionisiert. Die Unterphosphorsäure ist zwar von Salzer bei der langsamen Oxydation nachgewiesen, aber ihr kommt mehr eine Ausnahmestellung zu, da sie aus dem Phosphortetroxyd sich nicht ableitet und ihre Molekularformel in Lösung äußerst niedrig ausfällt (H_2PO_3), es daher sehr fraglich erscheint, ob sie als höheres Polymeres existenzfähig ist. Dagegen sprechen alle Beobachtungen dafür, daß die Pyrophosphorsäure in Ionen zerfällt, deren Molekularformel im vorliegenden Falle $P_4O_{10} + 4H_2O = H_8P_4O_{14}$ lautet. Demnach ist Ionisation in Übereinstimmung mit dem Experiment erst zu erwarten, wenn Phosphorpentoxyd gebildet wird und dieses unter Wasseranlagerung die Meta-, Pyro- und Orthophosphorsäure bildet, von denen die mittlere unter für die Dissoziation günstigen Bedingungen zerfällt, und deren Vorhandensein im Oxydationsprozeß damit gleichzeitig nachgewiesen ist.

Diskussion.

Herr Krüger: Ich möchte fragen, welches die Ursache der Ionisation ist, ob vielleicht mehr die Hydratation oder die Oxydation?

Herr Busse: Als primäre Ursache ist die Oxydation zu P_4O_{10} anzusehen; die Bildung der Pyrophosphorsäure veranlaßt dann die Dissoziation, welche von der Hydratation in bedeutendem Maße begünstigt, vielleicht überhaupt erst ermöglicht wird.

Herr Lange: Die Bildung mehrfach geladener Ionen von $(P_4O_{14})^{4-}$, wie sie von dem Herrn Vortragenden angenommen wird oder gar die Zusammenlagerung mehrerer einfacher H^+ etwa zu $(H_4)^{4+}$ dürfte wohl etwas unwahrscheinlich sein, da man sich schwer vorstellen kann, woher die dazu erforderlichen beträchtlichen Energiemengen herkommen sollen.

Herr Busse: Die Bildung der mehrfach geladenen Ionen erscheint in Betracht der erheblichen Größe der Ionen, die unter dem Einfluß der Wasseranlagerung erfolgt, wohl denkbar. Ob die energetischen Bedingungen zur Dissoziation im vorliegenden Falle dieselben sind wie in Lösungen, scheint mir fraglich.

Nachtrag bei der Korrektur.

Zu Herrn Langes Bemerkung möchte ich vorbehaltlich einer späteren näheren Äußerung noch folgendes hinzufügen. Bei der langsamen Oxydation des Phosphors wird bekanntlich eine außerordentlich große Energiemenge frei; nach einer Zusammenstellung bei Petricaln[1]) sind die Bildungsenergien folgende:

$$2[P] + \tfrac{5}{2}[O_2] = P_2O_5 + 369{,}9 \text{ k cal}$$
$$2[P] + \tfrac{3}{2}[O_2] = P_2O_3 + 74{,}8 \quad „$$
$$P_2O_3 + O_2 \quad = P_2O_5 + 295{,}1 \text{ k cal}.$$

Mit dem letzteren Oxydationsprozeß, der Bildung des Pentoxyds aus dem Trioxyd, ist aber die Ionenbildung eng gekoppelt. Nach Petricaln berechnet sich die Bildungsenergie für eine Molekel als äquivalent einer Wellenlänge von 965 Å.-E., die zur Ionisierung der Luft annähernd ausreichen würde. Nach obigem aber kommt lichtelektrischer Effekt eben nicht in Frage. Es ist also derart kurzwellige Strahlung aus dem Ultra-Schumann-Gebiet nicht vorhanden, da auch durch Flußspat kein lichtelektrischer Effekt, wie zu erwarten, ausgeübt wird. Es scheint daher durchaus begreiflich, daß die zur Erzeugung der mehrfach geladenen Ionen erforderliche Dissoziationsarbeit durch die Oxydation geleistet werden kann, zumal da zu beachten ist, daß erst etwa auf jeden millionten molekularen Prozeß, wie oben berichtet, ein gebildetes Ion kommt. — Bei der langsamen Schwefeloxydation, die sich ohne Ionenbildung vollzieht, beträgt die Bildungswärme nur etwa 70 k cal.

1) Zeitschr. f. Physik 22. 124, 1924.

Ernst Reichenbächer (Wilhelmshaven), Der Elektromagnetismus in der Weltgeometrie.

Es ist einer der bestechendsten Vorzüge der speziellen Relativitätstheorie Einsteins gewesen, daß es ihr gelang, den Maxwellschen elektromagnetischen Gleichungen eine einfache Gestalt zu geben. Besonders tritt das in der Geometrie der vierdimensionalen Raumzeitwelt hervor, die Minkowski auf dem Boden der speziellen Relativitätstheorie errichtet hat; denn in dieser Mannigfaltigkeit erfuhren die elektromagnetischen Größen eine einfache Deutung als Vierer- und Sechservektoren, d. h. Tensoren 1. und 2. Ranges. Bekanntlich lag die Sache nicht so günstig für die Deutung der Gravitation, der anderen Grundlage der physikalischen Erscheinungen. Sie wollte sich nicht in den Rahmen der Minkowski-Welt einfügen lassen, und diese Tatsache gab den Anlaß, diese Welt durch eine verallgemeinerte vierdimensionale Mannigfaltigkeit zu ersetzen, und Einstein baute seine spezielle Relativitätstheorie zur allgemeinen aus. In dieser beliebigen Raumzeitwelt erfuhr nun die Gravitation ihre vollständige Erklärung durch die Krümmungsverhältnisse der Mannigfaltigkeit, so daß damit zum ersten Male physikalische Größen restlos auf mathematische zurückgeführt waren. Damit hatte die Gravitation den Vorsprung, den der Elektromagnetismus bisher in der Minkowski-Welt vor ihr besessen hatte, nicht nur eingeholt, sondern erheblich überholt. Verglichen mit der Erklärung der Gravitation aus der Krümmung der vierdimensionalen Welt mußte die Deutung der elektromagnetischen Größen als Tensoren in dieser als etwas Unvollkommenes erscheinen, weil damit ihre mathematische Natur nicht geklärt war. Sie stellten Fremdkörper in dem mathematischen Weltgebäude dar, das für sie gewissermaßen nur eine Mietwohnung war, während es für die Gravitation ein Eigenheim bedeutete.

Es war also das Ziel, eine ähnliche organische Verbindung des Elektromagnetismus mit der Weltgeometrie zu schaffen, wie sie schon für die Gravitation bestand. Doch da erhob sich die eigentümliche Schwierigkeit, daß diese

letztere Verbindung, also die der Gravitation mit der Weltgeometrie, eine so innige war, daß sie eigentlich keinen Raum mehr ließ für etwas Neues wie den Elektromagnetismus. Weil die Gravitation die Riemannschen Krümmungen vollständig mit Beschlag belegte, war man gezwungen, auf mathematischem Gebiete etwas Neues, über Riemann Hinausgehendes zu schaffen, das als Erklärung des Elektromagnetismus dienen mußte. Das hat natürlich etwas Mißliches und schmeckt nach Hypothese ad hoc; aber bei der Lage der Dinge war es einfach nicht zu umgehen, wenn man nicht auf eine Zurückführung des Wesens des Elektromagnetismus auf die Weltgeometrie überhaupt verzichten wollte.

Verhältnismäßig am einfachsten war die Neuschöpfung in der Hinzufügung einer fünften Ausdehnung zu den vier bekannten der Raumzeitwelt, wie sie in einer Theorie von Kaluza (1) vorliegt, die neuerdings von Klein (2) fortgeführt worden ist. Diese Theorie läuft im wesentlichen darauf hinaus, die 15 Komponenten des fünfdimensionalen Fundamentaltensors auf die 10 Komponenten eines vierdimensionalen als Gravitationspotentiale, vier gemischte Komponenten, die die neueingeführte fünfte Ausdehnung einfach enthalten und als elektrische Potentiale gedeutet werden, und eine konstante Komponente zurückzuführen, die die fünfte Ausdehnung zweifach enthält. Aber diese Zurückführung ist nur durch eine Zerlegung des Linienelementquadrates in zwei quadratische Differentialformen möglich, von denen die erste nur dann das Quadrat eines vollständigen Differentials darstellt, wenn die elektromagnetischen Erscheinungen verschwinden. Deshalb wird, abgesehen von diesem uns nicht interessierenden Fall, die oben erwähnte vierdimensionale Mannigfaltigkeit, die doch das mathematische Abbild der Welt darstellen soll, keine in der fünffach ausgedehnten enthaltene Untermannigfaltigkeit sein, und ihre Krümmungsverhältnisse haben mit jener nichts zu tun. Das kann ja auch nicht anders sein; denn diese haben eben neben der Gravitation für den Elektromagnetismus keinen Raum. Der Zusammenhang, der zwischen der Krümmung der vierdimensionalen Welt und der Gravitation ein organischer war, wird zu einem rein formalen. Deswegen und wegen der unbeantworteten Frage nach der physikalischen Bedeutung der fünften Dimension kann diese Theorie nicht recht befriedigen.

Bleibt man bei der Zahl vier der durch die Natur gegebenen Ausdehnungen der Welt, so muß man, wie gesagt, über die bisherige Riemannsche Mathematik hinausgehen, damit in der Raumzeitmannigfaltigkeit auch der Elektromagnetismus erklärt werden kann. Diese Grenzüberschreitung ist, wenn man von einem Versuch absieht, den ich vor 10 Jahren unternommen hatte (3), die elektromagnetischen Erscheinungen durch eine der Größe des Sechservektors proportionale Verdrehung der Raumzeitelemente, also gewissermaßen elementar-geometrisch, zu erklären, hauptsächlich in zwei Richtungen geschehen. Die Theorien der einen Richtung fügen zu dem an sich symmetrischen Fundamentaltensor der Raumzeitmannigfaltigkeit einen antisymmetrischen, dem sie die Deutung des elektromagnetischen Sechservektors geben. Hierhin gehören im wesentlichen eine Arbeit von Einstein (4) und auch ein weiterer Versuch von mir, den Elektromagnetismus zu erklären (5). Beide Theorien führen, wenn auch die Einsteinsche mit gewissen Einschränkungen, zu den bekannten Feldgleichungen der Gravitation und des Elektromagnetismus, leiden aber an dem Nachteil, daß die natürlich gegebene Symmetrie des Fundamentaltensors aufgegeben wird. Das wird bei Einstein noch dadurch verstärkt, daß er auch in den von Levi-Civita eingeführten Komponenten der Parallelverschiebung die natürliche Symmetrie opfert, was zu einer in sich zusammenhanglosen Mannigfaltigkeit führen muß (vgl. auch [5] und [6]). Aber auch im Fundamentaltensor hätte ein antisymmetrisches Glied nur dann Sinn, wenn man neben dem Linienelement noch etwa die Flächendifferentiale zur Charakterisierung einer Mannigfaltigkeit heranzieht, da diese ihr Vorzeichen wechseln, wenn die Reihenfolge der Komponenten geändert wird. Demgemäß habe ich in meiner Arbeit auch einen räumlichen Schraubungssinn einführen müssen, um zu den Maxwellschen Gleichungen zu gelangen. Gegen die formale Zulässigkeit dieser Ansätze ist an sich nichts zu sagen; aber es möchte mir doch jetzt scheinen, als ob diese Erklärungen des Elektromagnetismus ebenso wie die von Kaluza und Klein eben nur rein formale und keine organischen sind.

Aussichtsreicher erscheint mir der zweite Weg zur Erklärung des Wesens der Elektrizität, der durch Weyl eröffnet wurde (7). In seinen Arbeiten wurden die Grundlagen der Metrik einer scharfen Kritik unterzogen, und es wurde gezeigt, daß diese relativ zu einem Maßstab geschieht, dessen Eichung nicht allgemein für alle Raumzeitpunkte gleichmäßig gültig vorausgesetzt zu werden braucht, sondern von Punkt zu Punkt beliebig abgeändert werden kann. Es wird sich so die Maßzahl einer Strecke, die man von einem Punkt zu einem andern kongruent verschiebt, ändern, und diese Änderung geht völlig beliebig vor sich, da

ja eben die Eichung ganz beliebig ist. Natürlich würde die einmal für eine Strecke festgesetzte Eichung auch für andere gültig sein; es würden sich also die Maßzahlen der Strecken mit einer ganz willkürlichen, vom Orte abhängigen, aber für alle Strecken gleichen Eichfunktion multiplizieren, und Ähnliches gilt auch für alle physikalischen Größen, die sich je nach ihrem Eichgewicht mit einer Potenz dieser Eichfunktion vervielfachen, deren Exponent eben dies Eichgewicht ist. Ergibt sich für irgendeinen mathematischen Ausdruck, wie z. B. für das Maß der Riemannschen Krümmung, die Tatsache, daß ihre Änderung nicht proportional einer Potenz der Eichfunktion erfolgt, so wird diesem mathematischen Ausdruck eine physikalische Bedeutung abgesprochen, die ihm erst wieder zukommt, wenn er passend ergänzt oder umgebildet ist. Aber damit kann sich eine Theorie der Elektrizität nicht begnügen, weil mit der Eichrelativität nur eine skalare Ortsfunktion gewonnen ist, die für die elektrischen Größen keine Bedeutung haben kann. Weyl macht deshalb die Streckenübertragung außer von der Lage der Endpunkte auch noch vom Wege abhängig und gewinnt dadurch eine in sich geschlossene Theorie der Elektrizität. Dagegen ist von seinem Standpunkte natürlich nichts einzuwenden; aber es wird damit neben der Relativität des Maßstabes noch etwas wesentlich anderes eingeführt, und das ist unumgänglich nötig, wenn man eben die elektrischen Größen, die ja doch vektorieller Natur sind, erklären will, wie eben gesagt ist. In einer Verallgemeinerung, der die Weylsche Theorie durch Eddington (6) unterzogen wurde, ist diese Nichtintegrabilität der Streckenübertragung nicht ausdrücklich vorausgesetzt, sondern Eddington entkleidet die $g_{\mu\nu}$, die Komponenten des Maßtensors im Linienelement, ihres fundamentalen Charakters und ersetzt sie durch die Levi-Civitaschen Koeffizienten der Parallelverschiebung; er kommt dann zu seinen Ergebnissen durch allgemeine Schlüsse aus der Natur der auftretenden Tensoren und Pseudotensoren, von denen er möglichst wenig voraussetzt. Er gewinnt dann auf diesem noch allgemeineren Wege ähnlich wie Weyl den elektrischen Sechservektor als antisymmetrische Ergänzung zu dem eichinvariant gemachten Riemannschen Krümmungstensor 2. Ranges (vgl. auch (4) und (8)).

Selbstverständlich ist das Bestreben, die Erklärung der elektromagnetischen Erscheinungen durch eine möglichst tiefschürfende Grundlegung der geometrischen Begriffe zu gewinnen, bei Eddington wie bei Weyl durchaus anzuerkennen; aber es möchte mir fast scheinen, als ob des Guten dabei schon zu viel getan wäre. Ich kann weder einen zwingenden Grund für die Abhängigkeit der Streckenübertragung vom Wege wie auch für die Ersetzung der Einsteinschen Fundamentalgrößen durch die Levi-Civitaschen Koeffizienten, die nicht einmal mehr tensoriellen Charakter haben, erkennen. Eine Theorie der Elektrizität, die von diesen Ansprüchen an unser geistiges Umstellungsvermögen absähe und im großen und ganzen die in der Gravitationslehre bewährten Wege ginge, wäre mir lieber.

Freilich etwas Neues muß hinzukommen; die Riemannsche Geometrie liefert nur die Gravitation und nicht den Elektromagnetismus. Für die Art und Weise, wie dieses Neue eingeführt werden soll, scheint mir nun die Natur in dem Wirkungsgesetz für die Punktbewegung im Gravitations- und im elektromagnetischen Felde den wesentlichen Fingerzeig gegeben zu haben. Die Ableitung dieses Wirkungsgesetzes aus der Weylschen Theorie kann nicht befriedigen, weil es nur durch Annäherung, und auch nur als Integral-, nicht als Differentialgesetz gewonnen werden kann. Jedenfalls sticht diese Ableitung gegen das elegante Prinzip der geodätischen Linien der Einsteinschen Gravitationstheorie erheblich ab. Da scheint es mir der gewiesene Weg, gerade dieses Wirkungsgesetz zum Ausgangspunkt der Theorie zu machen, indem man zu dem Wirkungsdifferential der Gravitation, das gleich dem mit dem konstant anzunehmenden Massenfaktor multiplizierten Linienelement der Riemannschen Mannigfaltigkeit ist, das der Elektrizität hinzusetzt, das gleich dem mit einer zweiten Konstanten, dem Ladungsfaktor, multiplizierten linearen Differentialausdruck $\varphi_\varkappa dx^\varkappa$ ist.

Damit ist ein aus einem linearen und der Wurzel aus einem quadratischen Teil additiv zusammengesetzter Differentialausdruck gewonnen, dessen 14 Koeffizienten als Komponenten zweier Fundamentaltensoren angesehen werden können, die ungefähr gleichwertig in dieses für die Theorie grundlegende Wirkungsdifferential eingehen.

Will man nun die Theorie rein mathematisch begründen, so müßte man das Wirkungsdifferential durch den Massenfaktor dividieren und erhielte so den Ausdruck

$$\frac{e}{m}\,\varphi_\varkappa dx^\varkappa + \sqrt{g_{\mu\nu}\,dx^\mu\,dx^\nu}\,,$$

den man als Linienelement einer Mannigfaltigkeit anzusetzen hätte. Das Neue gegenüber der Riemannschen Geometrie liegt darin, daß nicht ohne weiteres die Strecke AB gleich BA würde, sondern im allgemeinen bei Umlegung des Maßstabes sich ihre Länge ändert. Das

gilt aber, wie die Ausführung der hier entwickelten Gedanken in meinen beiden letzten Arbeiten ((9) und (10)) zeigt, nur für die zeitliche Richtung und würde so einen mathematischen Grund für die Nichtumkehrbarkeit des Zeitablaufes liefern.

Ich glaube, daß durch diesen komplexen Ansatz für das Linienelement auch die Bedenken beseitigt sind, die Herr Einstein in einer kürzlich erschienenen Arbeit (11) gegen „das Bestreben, die Elektrodynamik mit dem Gravitationsgesetz zu einer Einheit zu verschmelzen" geäußert hat, da mein Ansatz ja „der Zeit eine Richtung vorschreibt und damit Vor- und Nachkegel jedes Weltpunktes von vornherein unterscheidet". Wenn es nämlich möglich ist, durch eine Spiegelung die positive Hälfte der Zeitachse in die negative überzuführen, so kann es nach Einstein keine allgemein kovarianten Gleichungen geben, die Elementarteilchen verschiedenen Vorzeichens und gleichen Absolutwertes der Ladung, aber verschiedener Massen liefern, wie sie die Erfahrung bekanntlich im Proton und Elektron aufweist. Eine solche Spiegelung wird ja nun gerade durch den komplexen Ansatz des Linienelementes unmöglich gemacht, so daß die von Einstein aufgezeigte grundsätzliche Schwierigkeit vermieden wird. Ob nun die neue Theorie tatsächlich zu den von der Erfahrung geforderten Elementarkörpern führt, bedarf noch einer näheren Untersuchung.

Dabei möchte ich aber nicht unerwähnt lassen, daß ich das Vertrauen zu der Annahme der Protonen und Elektronen als der letzten Bausteine der Materie verloren habe, wenigstens wenn man sie als unveränderlich annimmt (vgl. (12) und (13)). Ich glaube, daß ein großer Teil der Schwierigkeiten, die sich der Einordnung der quantentheoretisch gegebenen Tatsachen in das vierdimensionale Weltbild entgegenstellen, behoben werden kann, wenn man die Elektronen und Protonen als veränderlich annimmt, wobei es nahe liegt, diese Veränderungen in ihrem inneren Zusammenbau aus noch elementareren Teilchen zu suchen. In dieser Annahme werde ich durch neuere Arbeiten von G. Mie bestärkt ((14) und (15)). Auch das Kreiselelektron der Herren Compton, Uhlenbeck und Goudsmit ((16) und (17)) scheint mir nicht geeignet, für ein derartiges komplexes Elektron einzutreten, weil ganz entschieden daran festgehalten werden muß, daß es unzulässig ist, von Teilen, also etwa von Volum- oder Oberflächenelementen der letzten Bausteine der Materie zu reden, also eine Rotation dieser Teilchen ohne Bedeutung ist (vgl. (18), (19) und (23)). Ob man allerdings diese Teilchen mit Reißner ((20) und (21), vgl. auch (23)), als ausdehnungslos ansehen soll, scheint mir zweifelhaft, um so mehr als seine Lösung für das Elektron durch eine einfache Transformation im Radius in die allgemein übliche übergeführt werden kann. Der Zweifel an der Richtigkeit der Hypothese des Kreiselelektrons wird durch eine ganz kürzlich erschienene Arbeit von Wentzel (22) verstärkt, der gezeigt hat, daß die Röntgendubletts anders herauskommen, als die Theorie des Kreiselelektrons es verlangt.

Sollten nun tatsächlich die bisher kleinsten Teilchen, das Elektron und das Proton, sich als zusammengesetzt aus noch kleineren erweisen, so hätten wir es doch in ihnen mit Systemen sehr hoher Stabilität zu tun, und die Tatsache, daß ihre Masse verschieden ausfällt, macht es nicht gerade unwahrscheinlich, daß auch die Masse der hypothetischen positiven und negativen Teilchen, aus denen sie zusammengesetzt sein sollen, verschieden ist. Dann würde die alte Schwierigkeit der Massenverschiedenheit weiter bestehen; aber da bietet ja vielleicht gerade das komplexe Linienelement eine mögliche Erklärung.

Literaturverzeichnis.

1) Th. Kaluza, Berliner Berichte 1921, S. 966.
2) O. Klein, Quantentheorie und fünfdimensionale Relativitätstheorie. Zeitschr. f. Phys. **37**, 895, 1926.
3) E. Reichenbächer, Grundzüge zu einer Theorie der Elektrizität und Gravitation. Ann. d. Phys. **52**, 134, 1917.
4) A. Einstein, Einheitliche Feldtheorie von Gravitation und Elektrizität. Berliner Berichte 1925, S. 414 bis 419.
5) E. Reichenbächer, Eine neue Erklärung des Elektromagnetismus. Zeitschr. f. Phys. **13**, 221, 1923.
6) A. S. Eddington, A Generalisation of Weyl's Theory usw. Proc. Roy. Soc. **99**, 104, 1921.
7) H. Weyl, Eine neue Erweiterung der Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. **59**, 101, 1919.
8) A. Einstein, Zur allgemeinen Relativitätstheorie. Berliner Berichte 1923, S. 32 bis 38.
9) E. Reichenbächer, Die mechanischen Gleichungen im elektromagnetischen Felde. Zeitschr. f. Phys. **33**, 916, 1925.
10) E. Reichenbächer, Das komplexe Linienelement. Zeitschr. f. Phys. **38**, 329, 1926.
11) A. Einstein, Elektron und allgemeine Relativitätstheorie. Physica **5**, 330, 1925.
12) E. Reichenbächer, Welche weltgeometrischen Eigenschaften zeichnen die gequantelten Weltlinien der Elektronen im Wasserstoffatom aus? Zeitschr. f. Phys. **32**, 505, 1925.
13) E. Reichenbächer, Die Kreisbahnen im Wasserstoffatom bei mitbewegtem Kern. Zeitschr. f. Phys. **32**, 907, 1925.
14) G. Mie, Zur Theorie der Bremsstrahlung und der Comptonschen Streustrahlung. Physik. Zeitschr. **26**, 665, 1925.
15) G. Mie, Bremsstrahlung und Comptonsche Streustrahlung. Zeitschr. f. Phys. **33**, 30, 1925.
16) A. Compton, Journ. Frankl. Inst. **192**, 145, 1921.

17) G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons. Die Naturwiss. **13**, 953, 1925.
18) H. Weyl, Was ist Materie? Die Naturwiss. **12**, 561, 1924.
19) E. Reichenbächer, Schwere und Trägheit. Physik. Zeitschr. **22**, 234, 1921.
20) H. Reißner, Über eine Möglichkeit, die wesentlichen Eigenschaften von Kern und Elektron usw. Physik. Zeitschr. **26**, 925, 1925.
21) H. Reißner, Beitrag zur Theorie des Elektrons. Zeitschr. f. Phys. **31**, 844, 1925.
22) G. Wentzel, Eine Schwierigkeit für die Theorie des Kreiselelektrons. Zeitschr. f. Phys. **37**, 911, 1926.
23) J. Frenkel, Zur Elektrodynamik punktförmiger Elektronen. Zeitschr. f. Phys. **32**, 518, 1925.

A. Becker (Heidelberg), Durchgang korpuskularer Strahlen durch Materie.

Die vergleichende Untersuchung des Verhaltens der Materie gegenüber den verschiedenen Korpuskularstrahlen stellt einen Weg dar, zur Kenntnis der allgemeinen Gesetze vorzudringen, welche die Vorgänge der Energieübertragung auf die Atome der Materie beherrschen.

1. Ein erster weitgehend durchgeführter Versuch dieser Art ist der vor kurzem unternommene Vergleich des Durchgangs der Kathodenstrahlung und der bewegten Atome der α-Strahlung durch Materie[1]). Neben gewissen offensichtlichen Analogien liegen hier auch Verschiedenheiten vor. Beim α-Strahl bleibt die Teilchenzahl auf langem Wege konstant, und es nimmt nur die Geschwindigkeit ab; die Abnahme der Energie erfolgt also durch Geschwindigkeitsverlust. Beim Kathodenstrahl dagegen beobachten wir in der Hauptsache eine Abnahme der zum Strahl gehörigen Teilchenzahl, was wir als Absorption bezeichnen. Wir wissen heute[2]), daß hier im wesentlichen eine Verschiedenheit der Korpuskelbahnen in beiden Fällen vorliegt, die wir ganz auf die verschiedene Größe der Masse zurückführen können. Die Kathodenstrahlabsorption ist überwiegend eine unechte; die aus dem Strahl infolge Reflexion an den Molekülen ausgeschiedenen Elektronen setzen überwiegend ihre Bahn in geänderter Richtung fort solange, bis ihre Energie — ebenso wie bei der α-Strahlung — durch Geschwindigkeitsverlust aufgezehrt ist.

Der Geschwindigkeitsverlust beider Strahlen erweist sich, soweit die bisherige Erfahrung erkennen läßt, im gleichen Gebiet der linearen Geschwindigkeit als gleiche Geschwindigkeitsfunktion. Wesentlich verschieden sind aber die Absolutwerte. Auf gleiche Bahnlänge bezogen ist

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_+ : \left(\frac{dv}{dx}\right)_- = 0{,}0014 = 1:714.$$

Als eines der Äquivalente des Geschwindigkeitsverlusts wird die Sekundärstrahlung bzw. Deltastrahlung beobachtbar, welche in Gasen in der Leitfähigkeitserzeugung in Erscheinung tritt und quantitativ verfolgbar ist. Der Vergleich der differentialen Trägerbildung in Luft zeigt, worauf zuerst Herr Ramsauer[1]) hingewiesen hat, in beiden Fällen den gleichen relativen Verlauf mit der Lineargeschwindigkeit. Verschieden ist aber auch hier der Absolutwert. Bezeichnen wir die auf der Wegeinheit von einem einzigen Strahlenteilchen erzeugte Anzahl von Trägerpaaren mit s_+ bzw. s_-, so findet sich im Mittel $s_+ : s_- = 8{,}9$.

Vergleichen wir den Energieverlust mit der Trägerbildung, so ergibt sich folgendes:

Bezeichnet P_+ bzw. P_- die Energie eines Strahlteilchens, so ist für den Fall gleicher Lineargeschwindigkeit

$$\frac{dP_+}{dx} : \frac{dP_-}{dx} = \frac{m_+}{m_-} \cdot \frac{\left(\frac{dv}{dx}\right)_+}{\left(\frac{dv}{dx}\right)_-} =$$

$$= 7300 \cdot 0{,}0014 = 10{,}2.$$

Das Verhältnis der Energieverluste ist sonach von sehr nahe gleicher Größe wie dasjenige der auf gleichen Wegen erzeugten Trägerzahl. Energieverlust und dabei erzeugte Trägerzahl bzw. emittierte Elektronenzahl sind also in guter Annäherung einander proportional.

Wir können nun auch diesen Proportionalitätsfaktor ermitteln. Derselbe hat die Bedeutung derjenigen Energie, welche ein Korpuskularstrahlteilchen durchschnittlich zur Erzeugung eines einzigen Trägerpaars in Luft benötigt. Bezeichnen wir ihn mit ΔP_+ bzw. ΔP_-, so ist

$$\Delta P_+ = \left|\frac{dP_+}{dx}\right| : s_+ = \frac{74{,}73 \times 10^{-9}}{v \cdot s_+},$$

$$\Delta P_- = \left|\frac{dP_-}{dx}\right| : s_- = \frac{7{,}31 \times 10^{-9}}{v \cdot s_-}.$$

Aus der Beobachtung folgt hiernach im Mittel, auf die Ladung eines Elementarquants bezogen, $\Delta P_+ = 32{,}9$ und $\Delta P_- = 29{,}2$ Volt/Trägerpaar, also nahe derselbe Wert.

Ein anderer Weg zur Ermittlung dieser Größen ist derjenige aus der beobachtbaren

1) A. Becker, Ann. d. Phys. **81**, 91, 1926.
2) Vgl. P. Lenard u. A. Becker, Band „Kathodenstrahlen" im Handb. d. Experimentalphysik von W. Wien u. F. Harms, P. Lenard, Ann. d. Phys. **80**, 17, 1926; H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **80**, 261, 1926; A. Becker, a. a. O. S. 105.

1) C. Ramsauer, Jahrb. d. Radioakt. **9**, 515, 1912.

totalen Trägererzeugung, über welche für beide Strahlen Angaben vorliegen[1]). Aus diesen ergibt sich

$$\Delta P_+ = 32{,}3 \text{ und } \Delta P_- = 36 \text{ Volt/Trägerpaar,}$$

welch letzterer Wert nahe zusammenfällt mit dem von Herrn Kulenkampff[2]) für mittlere Kathodenstrahlgeschwindigkeiten aus Untersuchungen an Röntgenstrahlen hergeleiteten $\Delta P_- = 35 \pm 5$ Volt/Trägerpaar.

Wir gelangen damit von verschiedenen Seiten zu dem übereinstimmenden Nachweis eines hinsichtlich des Energieverbrauchs völlig einheitlichen Verhaltens der Materie gegenüber den beiden betrachteten Korpuskularstrahlen. Die durchschnittlich zur Erzeugung eines Trägerpaars verbrauchte Energie ist von der Natur des Korpuskularstrahls und von dessen Geschwindigkeit in dem dem Vergleich praktisch zugänglichen Bereich derselben mindestens in erster Näherung unabhängig und beträgt für Luft etwa 30 Volt. Da die zur Elektronenbefreiung aus den Atomen allein erforderliche Energie weit geringer ist als dieser Wert, so müssen auch die Energieleistungen andrer Art, die noch vorhanden sind, sich im gleichen Verhältnis in den Gesamtverbrauch teilen. Daß die an das befreite Elektron übertragene Energie in beiden Fällen übereinstimmt, folgt aus der unmittelbar festgestellten Gleichheit sowohl der Verteilung als der Absolutwerte der Austrittsgeschwindigkeiten bei festen leitenden Oberflächen[3]).

2. Der bisherige Vergleich erstreckt sich auf ein Geschwindigkeitsgebiet von rund $v = 0{,}03$ bis $0{,}07$ (gemessen mit der Lichtgeschwindigkeit als Einheit). Da atomistische Strahlen größerer Geschwindigkeit nicht verfügbar sind, bleibt nur noch die Frage zu untersuchen, wie weit die oben nachgewiesene Gleichheit des Verhaltens beim Übergang zu kleinsten Geschwindigkeiten erhalten bleibt.

Von der Kathodenstrahlung wissen wir, daß ihre Fähigkeit zur Trägerbildung bei einer bestimmten Grenzgeschwindigkeit (für Luft $v = 0{,}0066$) verschwindet, weil dann ihre Energie (unter der sog. Trägerbildungsspannung, für Luft 11 Volt) nicht mehr zur Entfernung eines sekundären Elektrons aus dem Atomverband ausreicht. Das α-Strahlenteilchen besitzt bei dieser Lineargeschwindigkeit aber noch die relativ große Energie von $0{,}13 \times 10^{-6}$ Erg, die es befähigt, noch etwa $2{,}5 \cdot 10^3$ Trägerpaare in Luft zu erzeugen, und man wird annehmen müssen, daß der Verbrauch dieser Energie tatsächlich in dieser Weise erfolgt. Der direkte Nachweis dieses Verhaltens in Luft von Atmosphärendruck dürfte bisher nur dadurch verhindert worden sein, daß diese Energieabgabe hier auf sehr kurzer Wegstrecke erfolgt und daß die Strahlintensität infolge der Reichweiteschwankungen in diesem Geschwindigkeitsgebiet stark absinkt.

Für weiteres Eindringen in dieser Frage stehen uns atomistische Strahlen von beliebig kleiner Geschwindigkeit und ausreichender Intensität in den Kanalstrahlen, den Anodenstrahlen und den seitens glühender Körper emittierten positiven Strahlen zur Verfügung. Die bis jetzt zu unserer Frage vorliegenden Beobachtungen sind hier allerdings namentlich bezüglich der quantitativen Verhältnisse noch unzureichend. Sie zeigen aber, daß Trägerbildung seitens dieser Strahlen noch weit unterhalb der oben genannten Grenzgeschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlung verfolgbar ist, und es ist andrerseits von Herrn Baerwald[1]) besonders eingehend an den in Wasserstoff verlaufenden Wasserstoff-Kanalstrahlen im Geschwindigkeitsbereich $v = 0{,}0033$ bis $0{,}0083$ nachgewiesen worden, daß deren differentiale Trägerbildung sich sehr befriedigend derjenigen der α-Strahlung anschließt, so daß ein prinzipieller Unterschied im Verhalten der verschiedenen atomistischen Strahlen nicht anzunehmen ist. Es zeigt sich ferner, daß auch der Ladungszustand der Teilchen für deren Energieabgabe jedenfalls von untergeordneter Bedeutung ist[2]); sehr wahrscheinlich besteht aber ein gewisser Einfluß desselben auf die Häufigkeit der Energieabgabe auf der Wegeinheit, sofern er die freie Weglänge und damit die Stoßzahl der Teilchen beeinflussen kann.

Das tatsächliche Statthaben von Trägerbildung seitens atomistischer Strahlen bei Lineargeschwindigkeiten unterhalb der Grenzgeschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlung zeigt an, daß man den Vergleich des Verhaltens der verschiedenen Strahlen mit Vorteil, statt wie bisher auf gleiche Lineargeschwindigkeit, jetzt auf gleiche Energie bezieht. Für einen Vergleich dieser Art steht bis jetzt allerdings nur eine einzige (vorläufige) Beobachtung der Trägerbildung zur Verfügung[3]). Wir können ihr jedenfalls die Feststellung entnehmen, daß auch für atomistische Strahlen eine Grenzgeschwindigkeit

1) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. A. **82**, 496, 1909; J. B. Johnson, Phys. Rev. **10**, 609, 1917.
2) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **79**, 97, 1926.
3) A. Becker, Ann. d. Phys. **75**, 217, 1924; **78**, 228, 1925.

1) H. Baerwald, Ann. d. Phys. **65**, 167, 1921; vgl. auch R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **12**, 839, 1911.
2) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Heidelb. Akad. d. Wiss. A. **13**, 1910.
3) E. v. Bahr u. J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 57, 1914.

für die Trägerbildung besteht, welche, unserer Erwartung entsprechend, im Energiemaß dieselbe Größenordnung hat wie bei den Kathodenstrahlen, wenn ihre genaue Festlegung auch noch nicht gelungen ist. Wir erkennen ferner einen in beiden Fällen analogen Anstieg der erzeugten Trägerzahl mit wachsender Strahlenenergie, während wir allerdings noch darauf verzichten müssen, aus der sehr verschiedenen Steilheit des Anstiegs in beiden Fällen Schlüsse zu ziehen, da die beobachteten Trägermengen noch nicht mit genügender Sicherheit auf gleiche Teilchenzahl (und vielleicht auch nicht auf gleiche Teilchenenergie) zurückgeführt sind.

3. Daß bewegte Atome bzw. Moleküle einer bestimmten Mindestenergie für die Trägerbildung beim Zusammentreffen mit andern Atomen oder Molekülen bedürfen, folgt auch mit Notwendigkeit aus der Tatsache, daß ein Gas gewöhnlicher Temperatur ein Nichtleiter ist. Denn wir können auch hier alle bewegten Moleküle als Korpuskularstrahlenteilchen auffassen und müssen, den obigen Feststellungen entsprechend, erwarten, daß sie beim Zusammentreffen mit andren Molekülen zu Trägerbildung Anlaß geben können, sobald ihre Geschwindigkeit die Grenzgeschwindigkeit der Trägerbildung erreicht.

Messen wir die Molekulargeschwindigkeiten eines Gases im Voltmaß, d. h. durch diejenige Spannungsdifferenz in Volt, welche ein Molekül mit der Elementarladung von der Ruhe aus durchlaufen müßte, um seine augenblickliche Lineargeschwindigkeit gerade zu erlangen, so kommt für die Elektronenbefreiung aus einem im Gas ruhenden Körper nur der Bruchteil:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{\overline{V}_0}^{\infty}\sqrt{\overline{V}_0}\cdot e^{-\frac{\overline{V}_0}{2}}\cdot d\overline{V}_0 = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\overline{V}_0}{2}}\, e^{-\frac{\overline{V}_0}{2}} - \Phi\left(\sqrt{\frac{\overline{V}_0}{2}}\right)$$

der vorhandenen Moleküle in Betracht[1]). Es ist hier mit V_0 die Grenzgeschwindigkeit im Voltmaß (Trägerbildungsspannung), mit $\overline{V}_0 = \frac{V_0}{V_W}$ ihr Verhältnis zur wahrscheinlichsten Voltgeschwindigkeit $V_W = 0{,}86 \times 10^{-4}\cdot\Theta$ des Gases und mit Θ dessen absolute Temperatur bezeichnet.

Für die Anzahl der aus den Atomen des betreffenden Körpers durch die Molekülstöße in der Zeiteinheit befreiten Elektronen ergibt sich hiernach

$$z = \text{const}\cdot\frac{V_0 + 1{,}72\cdot 10^{-4}\cdot\Theta}{\sqrt{\Theta}}\cdot e^{-\frac{V_0}{1{,}72\times 10^{-4}\cdot\Theta}},$$

falls wir annehmen, daß die „Wirksamkeit" aller überhaupt in Betracht kommenden Stöße gleich groß ist.

Unter der wahrscheinlicheren Annahme, daß die „Wirksamkeit" der Stöße proportional dem Überschuß der Molekulargeschwindigkeit über die Grenzgeschwindigkeit (beide im Voltmaß) zunehme, findet sich

$$z = \text{const}\cdot\sqrt{\Theta}\cdot(V_0 + 3{,}44\cdot 10^{-4}\cdot\Theta)\cdot e^{-\frac{V_0}{1{,}72\cdot 10^{-4}\cdot\Theta}}.$$

Der Temperaturgang von z ist in beiden Fällen nahe der gleiche, da für ihn weit überwiegend die in beiden Fällen auftretende gleiche Exponentialfunktion maßgebend ist. Da V_0 im allgemeinen einen Wert von mehreren Volt besitzt, so wird die Exponentialfunktion und damit auch z selbst, der Erfahrung entsprechend, bei gewöhnlicher Temperatur verschwindend klein, während bei hoher Temperatur rasch ansteigende Werte angezeigt werden.

Die erhaltenen Ausdrücke liefern, wie man erkennt, im wesentlichen nahe den gleichen Temperaturgang der Elektronenemission, wie er für die glühelektrische Wirkung bekannt ist. Dies deutet von einer neuen Seite und in Übereinstimmung mit unsrer, durch andre Feststellungen veranlaßten Auffassung[1]) an, daß es sehr wohl möglich ist, die thermische Elektronenemission durch den Austritt thermisch aus ihrem Atomverband befreiter — und nicht bereits ursprünglich freier — Elektronen zu deuten.

Zur Ermittlung der im Gasinnern erzeugten Anzahl von Trägerpaaren ist die Zahl derjenigen Zusammentreffen der Moleküle in Betracht zu ziehen, bei welchen, unsrer Voraussetzung entsprechend, Molekulargeschwindigkeiten über der Grenzgeschwindigkeit vorliegen. Von einer an sich durchführbaren strengen Berechnung dieses Falls wollen wir bis zum Vorliegen weiterer Erfahrung — aus zu dieser Frage bereits in Gang gesetzten erfolgreichen Versuchen[2]) mit elektrisch zerstäubtem Metall — absehen und uns mit einer ersten Näherungsbetrachtung begnügen. Eine solche liegt ohne weiteres vor, wenn wir die für den vorher angenommenen Fall streng geltenden Beziehungen auch für den gegenwärtigen Fall als gültig ansehen; denn sie entsprechen hier der Annahme einer gewissen Anzahl im Gase ruhender Moleküle einer Art, welche von bewegten Molekülen zweiter Art zur

1) Vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. **58**, 416, 1919.

1) A. Becker, Ann. d. Phys. **75**, 795, 1924.

2) Über einen ersten Versuch, thermische Trägerbildung in Gasen durch adiabatische Kompression derselben nachzuweisen, siehe O. Devik, Heidelb. Akad. d. Wiss. A, **24**, 1914; vgl. auch vierter Tätigkeitsbericht des Radiol. Instituts Heidelberg. Elektrot. Zeitschr. 1916, Heft 41.

Elektronenemission angeregt werden. Ein ähnlicher Ausdruck, insbesondere das Auftreten der *e*-Funktion oder einer ihr äquivalenten Funktion, ist auch bei strenger Herleitung zu erwarten, da in ihr die durch das Maxwellsche Verteilungsgesetz vorgeschriebene Änderung der für das Zusammentreffen in Betracht kommenden Teilchenzahl mit der Geschwindigkeit enthalten ist.

Die Aussagen dieser Beziehungen entsprechen ganz dem bekannten elektrischen Verhalten der heißen Gase, wie es in den Flammen zur Beobachtung kommt[1]). Sie zeigen die infolge relativ hohen V_0-Werts der Flammenmoleküle geringe Trägerbildung in „reinen" Flammen, die starke Steigerung der Trägerbildung durch Einführen eines Metalldampfs, dessen Atomen ein geringerer V_0-Wert zukommt, und schließlich die sehr starke Temperaturabhängigkeit der Flammenleitung.

1) Vgl. A. Becker, „Flammenleitung" im Graetzschen Handbuch d. Elektr. u. d. Magn. III, 441, 1919.

Marie Anna Schirmann (Wien), Die Erzeugung extremster Vakua durch erkaltende hocherhitzbare Metalle als Sorbentien (speziell Wolfram).

Extremvakua sind Hochvakua, deren Drucke tief unter den Drucken der bestgepumpten technischen Elektronenröhren liegen. Durch unsere modernen Quecksilberdampfhochvakuumpumpen[1]) im Verein mit Ausfriermitteln für die Quecksilberdämpfe einerseits und durch den erreichbaren hohen Entgasungsgrad der Apparatur durch elektrodenlose hochgespannte Entladungen infolge geeigneten Ionenbombardements[1]) andererseits ist, abgesehen vom Rohrleitungswiderstand der Erreichung extrem niedriger Totaldrucke bloß durch die Dampftension der festen Bestandteile im Rezipienten (festes Quecksilber in der Ausfrierfalle, glühender Wolframfaden usw.) eine Grenze gesetzt. Da festes Quecksilber bei Zimmertemperatur eine Dampfspannung von nur 10^{-27} mm *Hg* hat, der Dampfdruck des Wolframs bei der normalen Glühtemperatur von etwa 2000^0 C aber 10^{-11} mm *Hg* beträgt, so ist es für die Erzielung von Totaldrucken, die kleiner als 10^{-11} mm *Hg* sein sollen, notwendig, entweder glühendes Wolfram im Rezipienten ganz zu vermeiden oder, da dies bei dem eigentlichen Zweck der Elektronenröhren nicht möglich ist, auf niedrigere Glühtemperaturen herabzugehen.

1) M. A. Schirmann, Physik. Zeitschr. 25, 631, 1924.

Für die Verbesserung extremer Vakua mit Hilfe von metallischen Sorbentien speziell des Wolframs sollen daher aus Gründen der Erzielung niedrigen Totaldruckes Wolframfäden nicht in weißglühendem Zustand durch chemische Reaktion des Glühfadens bzw. des verdampfenden oder zerstäubenden Wolframs mit den Restgasen die gasbindende Wirkung ausüben, sondern im erkaltenden Zustand durch bloßen reversiblen Sorptionsprozeß (Adsorption, Absorption, Okklusion). Wie in hochevakuierten Rezipienten extremste Hochvakua durch Erkalten hocherhitzbarer „aktivierter" Metalle speziell „aktivierten" Wolframs als Sorbens erzeugt werden können, soll im folgenden dargelegt werden.

Nicht von der Leistung der Sorption in gewöhnlichen Vorvakua (bei 10^{-3} mm *Hg*) im Wetteifer mit den Pumpen, sondern von der hochvakuumverbessernden Wirkung der Sorption bei extrem niedrigen Gasdrucken soll hier überhaupt die Rede sein. Dieser Wirksamkeitsbereich der Sorption kommt hauptsächlich während bzw. nach dem Abstechvorgang von der Pumpanlage in Betracht. Wenn es auch möglich ist, den Rezipienten durch ein großgewähltes Verhältnis der Strömungswiderstände für die aus der Abstechstelle beim Abschmelzen freigewordenen Restgase einerseits gegen den Rezipienten andererseits gegen die Pumpanlage vor dem Eindringen wesentlicher Gasmengen zu sichern[1]), so genügen doch schon die geringsten Gasspuren zur Vereitelung extrem hoher Vakua.

Welche Stoffe wirken als Sorbentien im genannten Sinne und durch welche physikalische bzw. chemische oder physikalisch-chemische Vorgänge werden die Restgase gebunden?

Die Adsorptionsaktivität ist nicht — wie noch vielfach angenommen wird — eine spezifische Eigenschaft einiger weniger bevorzugter Substanzen wie Kohle, Watte, Wolle, also lockerer poröser Körper, wohingegen die Metalle (vielleicht mit Ausnahme von Platinmoor und Palladiumschwamm) ganz unbrauchbare Adsorbentien sein sollen, sondern sie ist eine Oberflächenerscheinung und darum ist zu ihrer Bestimmung die Kenntnis der Größe der adsorbierenden Oberfläche notwendig. Also Adsorptionsaktivität ist somit die Menge des adsorbierten Stoffes pro cm² der adsorbierenden Oberfläche. Von diesem Standpunkt aus sind solche lockeren porösen Körper, wie Watte und Wolle, die schlechtesten Adsorbentien, während gerade harte Metalle die am meisten aktiven Adsorbentien darstellen.

Die Bindung der Restgase wie O_2, N_2, am häufigsten H_2 usw. im Hochvakuum kann durch

1) M. A. Schirmann, Physik. Zeitschr. 27, 659, 1926.



rein physikalische Vorgänge wie Adsorption, Absorption und Okklusion, also durch reversible Prozesse geschehen oder durch chemische bzw. elektrochemische Vorgänge wie Chemisorption und Elektrochemisorption, also durch irreversible Prozesse. Bei den rein mechanischen Bindungen der Restgase z. B. ganz verläßlich bei Wasserstoff durch Metalle verschiedenster Art mit Ausnahme von Platinmoor und Palladiumschwamm, konnte bisnun — sofern es sich nicht um eine Art „Aktivierung" der Metalle, wie natürlicherweise bei Platinmoor und Palladiumschwamm, handelt — sowohl durch mechanische Sorptionsversuche in Anwesenheit der betreffenden Gase als auch durch Entgasungsversuche im Hochvakuum auf keine nennenswert großen aufgesaugten Gasmengen geschlossen werden.

Die größten Restgasmengen werden — wie bisher bekannt — nur durch chemische und elektrochemische Aufzehrung der Gase gebunden. Bei bloßer Zuführung von thermischer Energie in den Rezipienten können die dort noch vorhandenen Restgase (außer mechanisch) noch chemisch reagieren: 1. mit den verdampfenden festen Bestandteilen, 2. mit den erhitzten Teilen selbst (z. B. Glühkathode), 3. mit den kalten Teilen (z. B. Gefäßwände und Anode) und 4. mit den aus den erwärmten Teilen freiwerdenden Gasen. Beim Einbringen des Rezipienten in ein elektrisches Feld und Durchgang einer elektrischen Entladung durch denselben tritt (neben der zusätzlichen Erwärmung) noch durch die entstehende Ionisierung die Elektrosorption auf: 1. Reagieren die ionisierten Dämpfe und Gase chemisch viel heftiger als die nicht ionisierten und 2. können die im elektrischen Felde mit verschiedenen und sehr hohen Geschwindigkeiten bewegten Gasionen beim Auftreffen auf die festen Teile des Rezipienten sehr tief eindringen und daher nicht bloß an der Oberfläche, sondern auch unter derselben reagieren. Am bekanntesten ist die sogenannte „Getterwirkung", welche durch Einbringen von gewissen Stoffen zur Förderung der Aufzehrung von Restgasen in den Rezipienten wie z. B. Phosphor, die Alkalimetalle, die Metalle der seltenen Erden usw. hervorgerufen wird. Diese „Getter" werden verdampft, im elektrischen Felde ionisiert und wesentlich beschleunigt, und sind so imstande, besondere Reaktionen mechanischer und chemischer Art mit den Restgasen einzugehen. Die durch die verschiedensten Gasaufzehrungsvorgänge entstandenen Reaktionsprodukte können dann selbst wieder Sorbentien sein.

Als „Getterwirkung" kann zum Teil auch die Erscheinung der Gasaufzehrung in Glühlampen und Glühkathodenröhren mit Wolfram-Heizfaden ohne speziell eingebrachte Aufzehrungsreagentien angesprochen werden. Hier ist es außer der Reaktionsfähigkeit des Wolframdampfes auch die des kalten Wolfram-Verdampfungs- bzw. Zerstäubungsniederschlages, der entgast und aktiv bei den geringen Gasdrucken noch nicht mit dem vorhandenen Gas abgesättigt ist.

Da die vorliegende Untersuchung von physikalischen, also reversiblen Sorptionsvorgängen von Restgasen in hohen Vakua vermittels „aktivierter" erkaltender Wolframglühfäden handelt, so soll demgegenüber vorher die chemische Beseitigung der Restgase durch glühende Wolframfäden gegenübergestellt werden. Bei Vorhandensein von O_2-Restgas tritt um so schneller bei hohen Temperaturen durch chemische Verbindung des Wolframs mit dem Sauerstoff zu Wolframtrioxyd (WO_3), welches bei den niedrigen Drucken bereits oberhalb 925^0 C vom Faden abdestilliert, die Beseitigung von Sauerstoff durch den Wolframfaden ein, doch ist die mit dieser Methode erreichbare untere Druckgrenze bloß 10^{-6} mm Hg. Bei Aufzehrung von N_2-Restgas bildet sich eine chemische Verbindung zwischen den vom Faden verdampfenden Wolframatomen und den Stickstoffmolekülen zu Wolframnitrid (WN_2); diese Stickstoff-Restgasbeseitigung ist proportional der Wolframverdampfung, also der Temperatur, doch wegen der zunehmenden Seltenheit der Zusammenstöße zwischen den Wolframatomen und den Stickstoffmolekülen nur bis Grenzdrucke von 10^{-3} mm Hg wirksam. Ähnliches gilt für die Gasdruckerniedrigung durch glühende Wolframfäden bei CO-Restgas durch Bildung von WCO bei Zimmertemperatur.

Die bei Entgasung der Gefäßwände in besonderem Maße nach der Methode der elektrodenlosen elektrischen Entladungen durch Ionenbombardement (z. B. von Quecksilberdampfionen) in ganz kurzer Zeit im Vakuum freigemachten großen Mengen von im Glase gebundenem primären Wasserstoff bzw. von dem aus dem Wasserdampf unter den gegebenen Bedingungen abgespaltenen sekundären Wasserstoff spülen die Mannigfaltigkeit der Restgase binnen kurzem nach der Pumpanlage fort, so daß als Restgas nach erfolgter Entgasung der Glaswände wesentlich nur mehr Wasserstoff in Betracht kommt. Glühende Wolframfäden vermögen nun bei Glühtemperatur über 1025^0 C (bei Drucken von $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ mm Hg) einen Teil des Restgas-Wasserstoffes zu einatomigem, also aktivem Wasserstoff zu dissoziieren, der bei Zimmertemperatur und in noch weit größerem Maße bei sehr tiefen Temperaturen sehr leicht von entgasten Glasoberflächen adsorbiert wird; doch ist dieser Art von Aufzehrung dadurch

bald eine Grenze gesetzt, daß die Wasserstoffatome bei gegenseitiger Berührung selbst noch bei sehr tiefen Temperaturen wieder leicht Wasserstoffmoleküle bilden. Dadurch wie durch das Auftreten von Ermüdungseffekten hat auch diese Wasserstoffaufsaugung aus dem Vakuum wenig praktischen Erfolg.

Im Gegensatz zu der eben besprochenen chemischen Beseitigung von Restgasen (speziell von Wasserstoff) durch glühende Wolframfäden soll im folgenden die physikalische Gasaufzehrungsmethode durch erkaltende vorher „aktivierte" Wolframfäden sowie deren „Aktivierungsprozeß" erörtert werden. Daß keine Verwechslung mit chemischen Aufzehrungsvorgängen vorliegen kann, beweist einerseits die Reversibilität der Vorgänge, andererseits der Umstand, daß — wie die folgenden Resultate zeigen — im Glühzustande des Wolframsfadens vor oder auch nach der „Aktivierung" nur ein relativ schlechtes Hochvakuum herrscht, wohingegen beim langsamen Erkaltenlassen des Glühfadens auf Zimmertemperatur extrem niedrige Drucke erzielbar sind.

Der „Aktivierungsvorgang" des Wolframfadens ist ebenfalls ein physikalischer und der ihm zugrunde liegende Gedanke ist der, dem viel wirksameren, weil besser entgasbaren Wolfram in Fadenform künstlich eine ähnliche Struktur zu verleihen wie die der Kohle, des Platinmoors, des Palladiumschwamms usw., ohne dabei den Faden allzu brüchig zu machen.

Analog den Kennzeichen aktiver Holzkohle wie Feinkörnigkeit, hohe Porosität, Fehlen adsorbierter Kohlenwasserstoffe und Vorhandensein amorpher Kohle als Grundsubstanz gelten auch für aktive Wolframfäden folgende Merkmale: 1. Feinkörnigkeit der Kristallite, 2. hohe Porosität, d. i. regelmäßige Verteilung der Wolframkristallite in der Bindemittel-Zwischensubstanz bzw. ein feines Netz von Spalten zwischen den Kristalliten, also Strukturbedingungen, 3. Fehlen adsorbierter, absorbierter oder okkludierter Gase und 4. Vorhandensein reiner Metalloberflächen, also Entgasungs- bzw. Reinheitsbedingungen.

Nun ist das Wolfram, bis es durch verschiedene Herstellungsverfahren zum fertigen Faden wird, bereits teilweise „aktiviert". Da sich reines Wolframmetall nicht derart schmelzen läßt, daß das Schmelzgut eine leicht zu bearbeitende Masse bildet, so wird bekanntlich äußerst feines kristallines Wolframpulver mit irgendeinem Bindemittel (z. B. Thoriumhydroxyd) versetzt, zu Fäden gepreßt und dann, je nach dem Herstellungsverfahren, in einer Schutzatmosphäre (meist Wasserstoff) gesintert bzw. gehämmert. Nach dem Einbau des so vorbereiteten Wolframfadens in den Hochvakuumrezipienten erfolgt die Entgasung desselben durch wiederholtes, durch Pausen unterbrochenes langsames Erhitzen des Fadens bis auf höhere Glühgrade und darauffolgendes langsames Abkühlen[1]). Durch diese beiden Prozesse, der Sinterung in der Schutzgasatmosphäre einerseits und der Entgasung andererseits wird den erwähnten 4 Bedingungen für die Aktivierung des Wolframfadens zur mechanischen Restgasaufzehrung im extremen Vakuum vollauf Genüge getan. Während des Sinterungsprozesses in der Schutzgasatmosphäre tritt der Rekristallisationsprozeß ein; die Größe der einzelnen Kristallite hängt dabei von der Erwärmungsgeschwindigkeit ab. Bei der Herstellung von normalem Drahtmaterial (nicht von Einkristalldraht), entsteht durch das gewöhnliche Glühen, d. i. langsamer Temperaturanstieg auf nicht zu hohe Endtemperatur, regelmäßige Rekristallisation und zwar wachsen kleine Kristallite im Faden, wodurch den Bedingungen 1 und 2 vollauf entsprochen wird. Während der Entgasung des Fadens im Hochvakuum durch wiederholtes, durch Pausen unterbrochenes langsames Erhitzen des Fadens bis auf höhere Temperaturen und darauffolgendes langsames Abkühlen diffundieren die mechanisch gebundenen Gase langsam durch die Zwischensubstanz bzw. durch die Kristallitspalten sowie Hohlräume aus dem Drahtverbande, ohne daß es zu einer wesentlichen Zerstäubung durch Abschleudern von Wolframpartikeln durch die aus dem Faden explodierenden Gase kommt. Da wegen Bedingung 1, 2 und 3 keine Voraussetzungen für mechanische Zerstäubung bei derart aktivierten Wolframfäden gegeben sind, so können auch keine Gassorptionsvorgänge durch Zerstäubungsniederschläge die Resultate dieser neuen Methode fälschen.

Der „Aktivierungsprozeß" gliedert sich also in die Strukturvorbereitung und in die Entgasung, wobei während letzterer durch wiederholte entsprechend langsame Temperaturregulierung weder die Feinkörnigkeit der Kristallite noch die hohe Porosität leiden, während bei raschem Temperaturanstieg auf hohe Temperaturen mit starken Verschiebungen und Verschweißungen der bereits ziemlich plastischen Wolframkristalle gerechnet werden muß. Durch das in regelmäßigen Zeitabständen wiederholte Glühen und Erkaltenlassen des Fadens wird einerseits das Verdampfen des Wolframs auf ein Minimum herabgesetzt, andererseits das Gefüge nur noch poröser gemacht.

Bei Ingebrauchnahme des aktivierten Wol-

1) Versuche über die Entgasung bzw. „Aktivierung" von dünnen Glühfäden durch die eingangs erwähnten elektrodenlosen hochgespannten Entladungen infolge Ionenbombardements sind vor dem Abschluß.



framfadens zwecks Verbesserung hoher Vakua zu Extremvakuis wird der normal glühende Faden zum letztenmal sehr langsam erkalten gelassen. Das Sorptionsvermögen der nach der genannten Methode aktivierten Wolframfäden ist beim Erkalten so enorm hoch, daß die letzten freien Gasmoleküle in den langsam erkaltenden Draht aufgenommen werden; auch noch nach Erreichung der Zimmertemperatur saugt der Faden in das weitverzweigte Netz seiner Kristallitspalten die letzten Restgase ein. Somit kann man von einem entgasten Glühfaden schlechtweg nur in heißem Zustande sprechen. Während festes Wolfram nach Langmuir[1]) bei niedrigen Drucken ein verhältnismäßig geringes Okklusionsvermögen hat, verhält sich das nach der neuen Methode aktivierte Wolfram bezüglich Adsorption wegen der besseren Entgasbarkeit besser als Platinmoor oder Palladiumschwamm und wegen der spezifisch höheren Adsorptionsaktivität der harten Metalle besser als bestaktivierte Kohle. Die Art der Sorption dürfte daher auch größtenteils Adsorption auf der vergrößerten Oberfläche sein. Da bei Wiederglühen eines bereits mit den Restgasen angereicherten Wolframfadens der größte Teil der sorbierten Restgasmenge wieder an das Hochvakuum abgegeben wird, so ist der Sorptionsvorgang im Glühfaden ein reversibler, also ein physikalischer. Inwieweit hier eventuell auch die Bindemittelrestsubstanz oder das Thoriumoxyd im Faden an der Sorption beteiligt ist, läßt sich vorläufig nicht übersehen, ist aber jedenfalls auch physikalischer Natur.

Zum Schluß noch ein Überblick über Sorptionsresultate im Innern einer 25-kerzigen Wolframdraht-Glühbirne als Rezipienten durch eine weitverzweigte Leitung am Hochvakuumpumpensystem angeschlossen. Der Wolframfaden war voraktiviert; die Entgasung des Rezipienten geschah durch Entladung mittels kapazitiver Außenelektroden durch Quecksilberdampfionenbombardement und wurde absichtlich nicht zu weit getrieben. Sodann erfolgte die Weiteraktivierung und damit auch die Entgasung des Glühfadens durch Heizung mittels Gleichstrom und zwar durch wiederholtes langsames Anheizen auf Glühtemperatur und langsames Abkühlen auf Zimmertemperatur innerhalb regelmäßiger Zeitabstände. Die Glühdauer betrug einige Sekunden bis einige Minuten, die Kühldauer immer mehrere Minuten. Während die Restgasdrucke vor den Glüh- und Abkühlungsserien bei dem vorgegebenen Leitungswiderstand und Entgasungsgrad 10^{-8} mm *Hg* betrugen, gingen

1) Langmuir, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 498, 1914.

die Drucke während des Glühens durch die Entgasung des Fadens auf 10^{-4} — 10^{-5} mm *Hg* hinauf, während der Kühlpausen bei der Aktivierung auf 10^{-8}, 10^{-9} und 10^{-10} mm *Hg* hinunter[1]). Nach Erreichung dieses letzten Druckwertes blieb der Faden nach seinem Erkalten nunmehr ständig auf Zimmertemperatur und der so in seinem Vakuum um mindestens zwei Zehnerpotenzen verbesserte Rezipient konnte abgeschlossen werden. Bei Wahl besserer Vorbedingungen werden sich auf diesem neuen Wege noch bessere Extremvakua erzielen lassen.

Wie die Änderung des Widerstandes[2]) bzw. die Glühemission des *Wo*-Glühfadens beim Absorptionsmanometer zeigt, konnte die Restgasmenge nur im Wolframglühfaden aufgenommen worden sein.

Die chemische und elektrochemische Restgasaufzehrung zur Verbesserung des Hochvakuums ist sehr problematischer Natur, da die neugebildeten chemischen Verbindungen sehr oft höhere Dampfdrucke gaben als erwünscht ist. Daher genießt die physikalische Restgasaufzehrung überhaupt den Vorzug; diese wird aber nur möglich gemacht durch eingehendes Studium und Untersuchungen über die Aktivierung von harten Metallen. Und dazu seien die vorliegenden Resultate an Wolframfäden ein kleiner Beitrag.

1) Die niedrigen Gasdrucke wurden mit dem Ionisations- bzw. Adsorptionsmanometer gemessen.
2) Ähnliche Beobachtungen sind auch bei mehreren von mir im h. o. Institute angeregten Untersuchungen über Leitfähigkeitsänderungen bei Platindraht (H. Kleine, Zeitschr. f. Phys. **33**, 405, 1925), Palladiumdraht usw. vorhanden.

Wien, III. physikalisches Institut der Universität.

H. Opitz (Berlin), Über eine optische Täuschung in ihrer Abhängigkeit vom monokularen und binokularen Sehen.

Bei jeder Gesichtswahrnehmung sind drei Vorgänge zu unterscheiden: 1. der extraokulare Vorgang, d. i. die Fortpflanzung des Lichtes von der Lichtquelle bis zu seinem Auftreffen auf die Hornhaut; 2. der intraokulare Vorgang, nämlich die Brechung der Strahlenbündel im Auge bis zur Erzeugung eines Bildes auf der Netzhaut; und 3. die Reizung des Sehnervenapparates und die Fortpflanzung des Reizes durch den Sehnerv zum Gehirn.

Über den dritten Vorgang wissen wir am wenigsten, denn von einem naturwissenschaftlichen Verständnis der psychischen Erscheinungen sind wir noch weit entfernt. Die Aufklärung der Brechung der Lichtstrahlenbündel im Auge

aber ist uns durch die Erfolge, welche die Ophthalmologie errungen hat, insbesondere durch die schönen Untersuchungen von A. Gullstrand über den Astigmatismus, schon sehr nahe gerückt. Den ersten Vorgang endlich, die Fortpflanzung des Lichtes bis zum Auge, be-

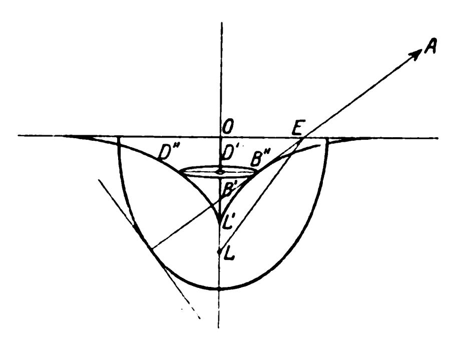


Fig. 1.

herrschen wir am vollkommensten dank der Ausbildung, welche die geometrische und die physikalische Optik bis heute erfahren haben.

Nach den Untersuchungen Gullstrands nun wird jedes homozentrische Strahlenbündel durch den optischen Apparat des Auges in ein astigmatisches umgewandelt, welches eine Symmetrie-Ebene und damit eine in dieser Ebene

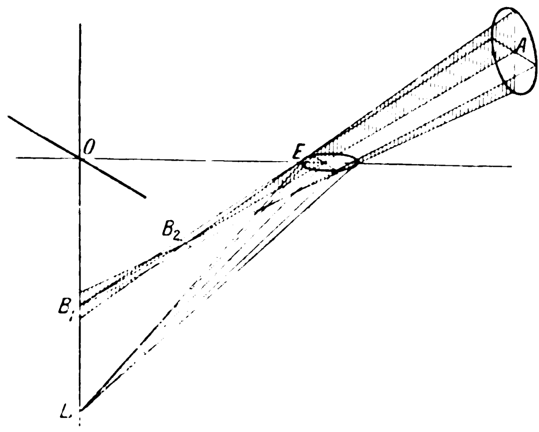


Fig. 2.

gelegene gerade Brennlinie besitzt, die jedoch im allgemeinen einen spitzen Winkel mit dem Leitstrahl des Bündels bildet. Die Abbildung eines leuchtenden Punktes auf der Netzhaut wird also zur Wahrnehmung eines eindeutigen Bildes führen, da der Fokalabstand sehr gering ist (0,03 mm). Es können aber auch Lichtstrahlenbündel, welche schon vor Eintritt in die Cornea astigmatisch waren, im Auge zur Brechung kommen. Dann wird die Frage nach dem Bilde eine kompliziertere, denn es ist zu entscheiden, welche der beiden Fokallinien des gegebenen astigmatischen Strahlenbündels für die Wahrnehmung des Bildes maßgebend ist.

Man kann ein astigmatisches Strahlenbündel der zweiten Art (nach der Systematik Gullstrands) durch Refraktion eines homozentrischen Strahlenbündels an der ebenen Grenzfläche zweier durchsichtigen Mittel von verschiedener optischer Dichte leicht erzeugen. (Fig. 2.) Man tauche einen Stab lotrecht in ein Gefäß mit Wasser. Betrachtet man den Stab, der im Wasser nur verkürzt erscheint, zuerst mit einem und darauf mit beiden Augen, so ist die Täuschung der

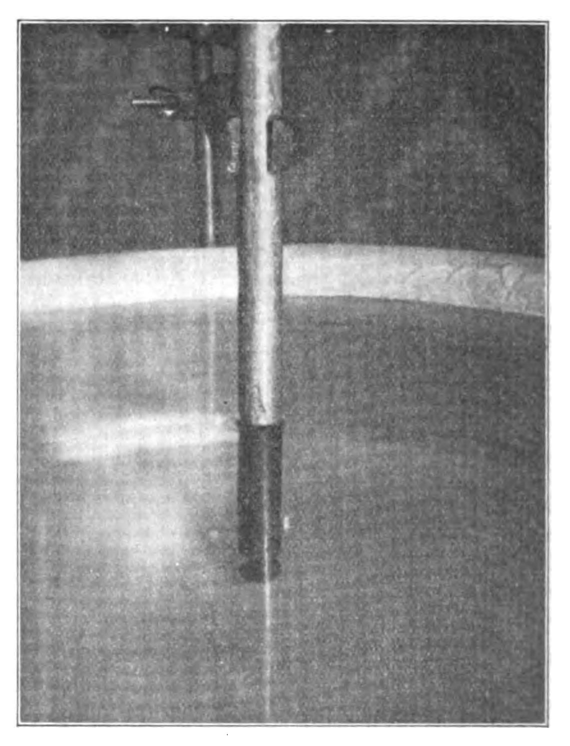


Fig. 3.

Verkürzung in jedem Falle dieselbe. Jetzt neige man den Stab, die Eintauchstelle beibehaltend, in der durch ihn und das Auge bestimmten lotrechten Ebene mit dem oberen Ende vom Beobachter weg, so bemerkt man bei monokularem Sehen keine Veränderung in der Erscheinung des Stabes, insbesondere keinen Knick an der Eintauchstelle, nur erscheint er länger. Erst wenn man das zweite Auge öffnet, zeigt sich ein Knick, der Stab erscheint an der Wasseroberfläche gebrochen, indem der im Wasser befindliche Teil gleichsam mit einer Drehung um die Eintauchstelle auf den Beobachter hin sich zu bewegen scheint, so daß das Stabende höher als vorher lokalisiert ist.

Zur Erklärung dieser Erscheinung hat man sich daran zu erinnern, daß alle von dem End-

punkte des Stabes in das Auge gelangenden Strahlen als Normalen eines Rotationsellipsoides oder als gemeinsame Tangenten der beiden diakaustischen Flächen (Fig. 1) aufzufassen sind. Die letzteren bestehen in diesem Falle einerseits in einem Teile der Drehungsachse des Ellipsoids, andererseits werden sie gebildet aus der Rotationsfläche, welche zur Meridiankurve die Evolute der Meridianellipse jenes Ellipsoids hat. Das ins Auge gelangende astigmatische Strahlenbündel (Fig. 2) hat zwei Brennlinien, wovon die

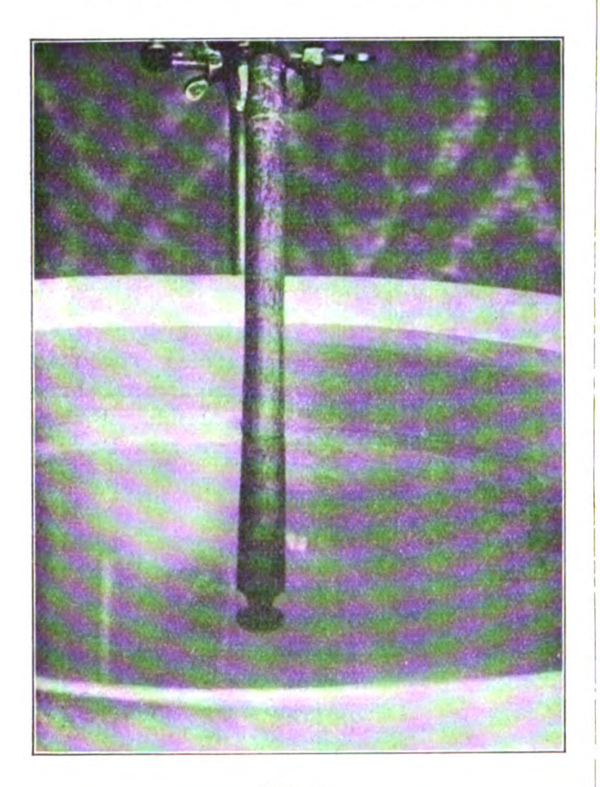


Fig. 4.

der Evolutenfläche angehörige senkrecht zum Leitstrahl des Bündels steht, während die andere ein Element der Rotationsachse ist, welches schief zum Leitstrahl verläuft. Im Meridionalschnitt des Bündels wird der Leitstrahl an der einen Fokalstelle B'' nur von zwei Strahlen geschnitten, im Sagittalschnitt dagegen, an der anderen Fokalstelle B', von unendlich vielen. Da die astigmatische Differenz verhältnismäßig groß ist, so müßte bei lotrecht stehendem Stabe in Hinsicht auf B'' (Fig. 1) ein scheinbarer Knick an der Eintauchstelle ebenfalls entstehen, wenn man vom monokularen zum binokularen Sehen übergeht. Das geschieht aber nicht. Demnach ist der Schluß gerechtfertigt, daß das Auge den Ort des leuchtenden Punktes L an die Stelle B' versetzt, d. h. es findet bei der Brechung eines homozentrischen Strahlenbündels an einer Ebene nur eine scheinbare Hebung statt. Diese scheinbare Hebung kann sich bei monokularer Betrachtung nicht zeigen, weil bekanntlich ein Auge nur durch den Akkommodationsmechanismus allenfalls verschiedene Tiefenwahrnehmungen machen könnte. Das Auge hat sich aber in diesem Falle dazu als unfähig erwiesen, wohl deshalb, weil die astigmatische Differenz für die Akkommodation nicht groß genug ist. Erst bei binokularer Betrachtung des Stabes konnte es gelingen, den scheinbaren Knick an der Eintauchstelle zu beobachten. Auch die Gewöhnung wirkt hierbei nicht, denn bei abermaligem Schließen des zweiten Auges wird der

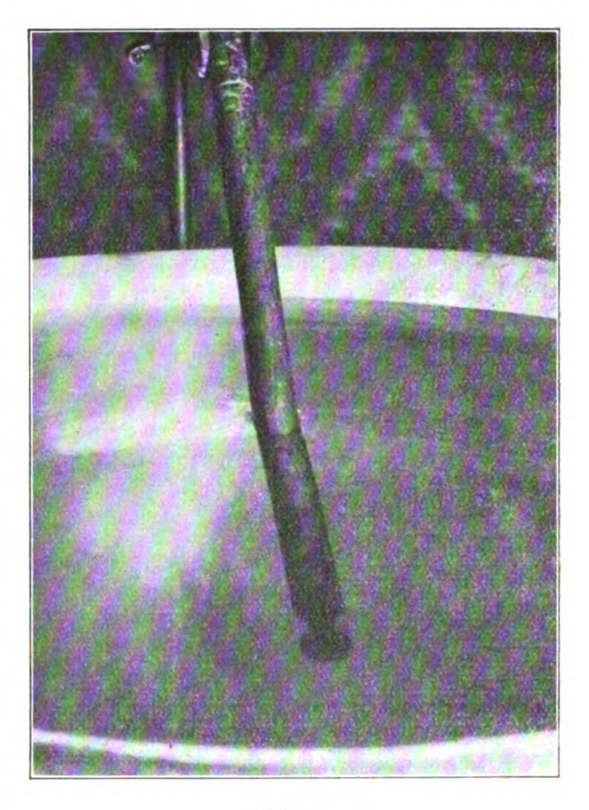


Fig. 5.

Knick wieder unwahrnehmbar. Erwähnenswert wäre noch, daß der in der Medianebene des Kopfes befindliche Stab die Erscheinung für das binokulare Sehen nicht ändert.

Die optische Täuschung für monokulares Sehen läßt sich demonstrieren mittels einer photographischen Kamera, da diese das Auge wohl annähernd zu ersetzen vermag. Ich habe drei Aufnahmen machen lassen, nämlich für den lotrechten und den schräg eingetauchten Stab (Fig. 3 und 4), wobei der Apparat stets scharf auf die Eintauchstelle gerichtet worden

ist. Im zweiten Falle mußte das eingetauchte Ende wegen der größer werdenden Sehwinkel nach unten zu allmählich dicker werdend erscheinen. Der Knick an der Oberfläche war nicht zu bemerken. Drittens habe ich die Kamera seitlich etwas verschieben lassen. Dann mußte der Stab gebrochen erscheinen (Fig. 5). Zu bemerken wäre dazu noch, daß in jedem Falle nur eine scharfe Einstellung zu erhalten war.

Analytische Behandlung.

1. Die astigmatische Differenz in ihrer Abhängigkeit vom Brechungsexponenten n und dem Winkel α, den die Sehachse mit der Vertikallinie bildet, hat zum Ausdruck:

$$B'B'' = \frac{n(1-n^2)\sin^2\alpha}{\sqrt{1-n^2\sin^2\alpha}^3},$$

wenn dabei als Längeneinheit der Abstand des leuchtenden Punktes L von der brechenden Ebene genommen wird. In Fig. 1 ist gewählt worden: $n = 0{,}75$ und $\alpha = 55^0$. Dann ist die astigmatische Differenz

$$\triangle = B'B'' = 0{,}4482.$$

Für $OL = 4$ cm ist $\triangle = 1{,}8$ cm. Für den Stab der Photographie war $OL = 12$ cm. Bei gleichen Werten n und α würde $\triangle = 5{,}4$ cm sein.

2. Die Entfernung OB' des Fokalpunktes B' von der brechenden Ebene hat bei gleichem Maße den Wert:

$$OB' = \frac{n\cos\alpha}{\sqrt{1-n^2\sin^2\alpha}}.$$

Die Rechnung ergibt hierfür 0,5452, also für $OL = 4$ cm $\cdot$ 2,18 cm, und für $OL = 12$ cm: 6,54 cm.

Der lotrechte Stab müßte, wenn L in B'' erscheinen sollte, den Winkel 128^0 am Knick zeigen, d. i. ein Winkel, der zweifellos zu bemerken sein würde, wenn die Erscheinung in dieser Weise stattfände. —

Zusammenfassung.

1. Die behandelte durch ein astigmatisches Strahlenbündel zweiter Art vermittelte optische Täuschung hängt in der Art ihrer Wahrnehmung wesentlich von dem Gebrauch eines oder beider Augen beim Sehen ab.

2. Ein in das Auge fallendes astigmatisches Strahlenbündel mit zwei Brennlinien, wovon die eine senkrecht zum Leitstrahl dem Sagittalschnitt, die andere schief dazu dem Meridionalschnitt angehört, bringt nur die letztere zum Bewußtsein des Beobachters. —

BESPRECHUNGEN.

E. Hoppe, Geschichte der Physik. Gr.-8⁰. VIII u. 536 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A. G. 1926. M. 30.—, geb. M. 33.—.

„Geschichte der Physik, nicht Geschichte der Physiker, auch nicht Geschichte der naturphilosophischen Anschauungen nenne ich dieses Buch. Wohl gibt es in den verschiedenen Zeitabschnitten mehr oder weniger vorherrschende Gesamtideen in der Physik, aber sie sind nur fruchtbar gewesen, soweit sie aus den Forschungsergebnissen über die Einzelprobleme hervorgegangen sind. Diese Einzelprobleme müssen konstitutiv sein für die Gesamtanschauung. Sie aber haben eine Geschichte! Und die Geschichte dieser Probleme ist es, die ich darzustellen suche."

Also: die Tatsachen der Physik und ihre Zusammenfassungen in den großen Prinzipien und Theorien, nicht ihre mehr oder weniger willkürlichen, philosophischen Deutungen sollen dem Leser vorgeführt werden. Während Ernst Mach und Pierre Duhem in ihren historischen Schriften eine aufklärende Tendenz verfolgen und unser allzu sicheres Vertrauen in unsere Schulweisheit zu erschüttern suchen, indem sie zeigen, wie sich dieses Wissen im Lauf der Zeiten geändert hat, — ist es Hoppe darum zu tun, die gesicherten, d. s. die heute geltenden Resultate der Physik möglichst vollständig zu registrieren und zeitlich zu ordnen. Fast durchwegs sind die Originalquellen zitiert. Das Buch umfaßt in der Hauptsache die Zeit vom Ende des 16. Jahrhunderts bis zum Jahre 1805, nebst einer kurzen Einleitung über die griechische und die mittelalterliche Physik.

Heinrich Löwy.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Innsbruck Dr. Egon Schweidler in gleicher Eigenschaft an der Universität Wien, der Privatdozent für Physik an der Universität Freiburg i. B. Dr. Wilhelm Hammer zum a. o. Professor ebenda, der Privatdozent der Geophysik an der Universität Frankfurt Dr. Beno Gutenberg zum nichtbeamteten a. o. Professor ebenda, der Abteilungsvorsteher am Geodätischen Institut in Potsdam Professor Dr. Gustav Angenheister zum Honorarprofessor (mit Auftrag zum Abhalten von Vorlesungen und Übungen über Geophysik) an der Technischen Hochschule Berlin.

Lehrauftrag: Der Privatdozent für physikalische Chemie an der Bergakademie Clausthal Dr. K. Kellermann, Auftrag zur Vertretung des etatsmäßigen Extraordinariats an der Universität Jena.

Ehrung: Dem ord. Professor der Physik an der Technischen Hochschule München Geheimrat Dr. J. Zenneck wurde die Goldene Heinrich-Hertz-Medaille zur Förderung des Funkwesens verliehen.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60. - berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 23. Ausgegeben am 1. Dezember 1926. 27. Jahrgang.

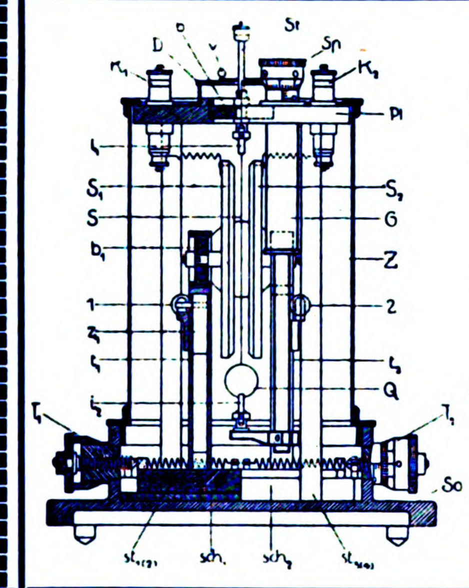
No. 723. Printed in Germany.

INHALT:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.



Kugelepiskop. D.R.P. 250314.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 23. | 1. Dezember 1926. | 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 1 am 10. Dezember 1926.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Beitrag zum Problem der Leitfähigkeit der Atmosphäre.

Von Rose Stoppel.

Im Jahre 1919 brachten die Nachrichten der K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Leitfähigkeit und den Ionengehalt der Atmosphäre im geschlossenen Raum bei konstanten Licht- und Temperaturverhältnissen. Es waren damals zum erstenmal anhaltende Beobachtungen unter diesen Bedingungen gemacht worden. Diese Ergebnisse stimmten nicht mit den bis dahin herrschenden Anschauungen überein. Auch war die angewandte Versuchsmethodik als sehr unvollkommen zu bezeichnen. Hieraus erklärt sich die Zurückhaltung, mit der diese Arbeit zuerst aufgenommen wurde. — Inzwischen sind die damaligen Ergebnisse teilweise von anderer Seite nachgeprüft und bestätigt worden (v. Schweidler, Dorno, Schlenck), und mir ist durch das Entgegenkommen der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft die Möglichkeit gegeben, meine Untersuchungen andauernder und mit gesteigerter Genauigkeit fortsetzen zu können. Der Notgemeinschaft möchte ich an dieser Stelle für ihr Entgegenkommen meinen Dank aussprechen.

Meine früheren Beobachtungen waren gemacht worden mit Hilfe eines Elster-Geitelschen Aluminium-Blatt-Elektroskops. Der Elektrizitätsverlust des Zerstreuungskörpers wurde in jeder zweiten Stunde 5 Minuten nach dem Aufladen durch direktes Ablesen bestimmt. Diese Untersuchungen waren nicht nur sehr anstrengend, da es ja besonders auch auf die Nachtwerte ankam, sie entbehrten auch der Genauigkeit, weil sich durch das unvermeidliche Herantreten des Beobachters an den Apparat Fehler einschleichen mußten. Dennoch hatten die Zahlenwerte genügt, um feststellen zu können, daß auch in geschlossenen Räumen eine Tagesperiodizität der Leitfähigkeit besteht, die weder auf Temperatur, noch Feuchtigkeitsschwankungen, noch auf Veränderungen des Barometerdruckes zurückzuführen ist.



Die Beobachtungen, von deren Ergebnissen nunmehr berichtet werden soll, stammen aus den Jahren 1924/25 und 1926. Die Arbeiten wurden größtenteils in einem Keller des Instituts für allgemeine Botanik in Hamburg ausgeführt, für dessen Überlassung zu diesem Zwecke ich Herrn Professor Winkler bestens danke. Nur während der Monate Mai bis September 1925 war ich in Akureyri, einer Stadt in Nordisland. Mir stand für diese Untersuchungen ein selbstregistrierendes Benndorf-Elektrometer von Castagna in Wien zur Verfügung. Es konnten infolgedessen fortlaufende Zahlenreihen gewonnen werden, die nur durch Störungen am Apparat oder Behinderung des Beobachters Unterbrechungen erlitten. Die Angaben aus dem Jahre 1924 sind noch sehr lückenhaft. Ich hatte damals als Ladebatterien 100 Normalelemente, die die Firma Castagna zu dem Elektrometer ohne Füllung lieferte. Es stellte sich jedoch allmählich heraus, daß die Glasröhrchen, in die die Platinelektrode eingeschmolzen war, vielfach ganz feine Sprünge hatten, so daß die betreffenden Elemente ausgeschieden werden mußten. Zudem genügte 100 Volt als Anfangsladung nicht. Seit Ende des Jahres 1924 arbeitete ich dann mit Anodenbatterien der Firma Pertrix, die sich sehr gut bewährten. Zunächst fehlten mir leider die erforderlichen Präzisionsinstrumente, um die Spannungen nachzuprüfen. Dies geschah erst im Sommer 1926 durch die Freundlichkeit von Herrn Fr. Fehse. Obwohl die Batterien schon mehr als 3 Monate in Gebrauch gewesen waren, war ein Ladungsverlust von noch nicht 2 Proz. eingetreten. Die Fehler, die bis dahin begangen waren, daß bei den Berechnungen die ursprüngliche Spannungshöhe der Batterien eingesetzt wurde, dürften daher nicht groß gewesen sein. Die Batterien waren ohnehin infolge der Reise nach Island nie sehr lange in Gebrauch gewesen. —

Das von Castagna gelieferte Elektrometer war eigentlich zur Bestimmung des Potentialgefälles eingerichtet. Nach Angaben, die mir freundlichst von Prof. v. Schweidler gemacht wurden, baute der Mechaniker des Physikalischen Instituts in Hamburg, Herr Schumann, das Instrument derart um, daß es sich zu Leitfähigkeitsmessungen eignete. — Der Zerstreuungskörper, ein Kupferdraht von 1,50 m Länge und 2 mm Durchmesser wurde jede $^1/_2$ Stunde während der Dauer von 2 Monaten mit dem einen Pol der Ladebatterie automatisch verbunden. Dadurch wurde dem Zerstreuungskörper eine Ladung gegeben, die ca. 200 Volt über bzw. unter dem Erdpotential lag, da der andre Pol der Batterie geerdet war. Ebenso war das Elektrometergehäuse und ein Quadrantenpaar mit der Erdleitung verbunden. Diese war an die Wasserleitung angelötet. An dem zweiten Quadrantenpaar lag eine Spannung von ungefähr 100 Volt. Eine Hilfsbatterie von 3 Leclanché-Elementen versorgte die Registriervorrichtung mit einem Strom. Dieser Stromkreis war völlig isoliert, so daß er nicht durch das Gehäuse oder das Uhrwerk ging. — Nach Ablauf jeder zweiten Minute wurde die Stellung des Zeigers, der an der schwingenden Lemniscate angebracht ist, registriert. So kam in jeder $^1/_2$ Stunde eine Kurve zustande bestehend aus 12 Punkten, zu denen noch 2 weitere hinzu kamen, die die Stellung des Zeigers angaben, wenn das ganze System geerdet war. Der Abstand des untersten der 12 Punkte von diesen „Erdpunkten" wurde hernach mit Hilfe von Millimeterpapier bestimmt und aus dem, diesem Punkt jeweils zugeordneten Potential, die Zerstreuung innerhalb der 24 Minuten berechnet nach der Formel:

$$\lambda = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{Z+C}{Z} \frac{1}{\tau} \log \text{nat} \cdot \frac{Vo}{Vt}.$$

Z = Kapazität des Zerstreuungskörpers = 75 cm,

C = Kap. aller mit dem Zerstreuungskörper verbundenen Teile des Elektrometers = 15 cm,

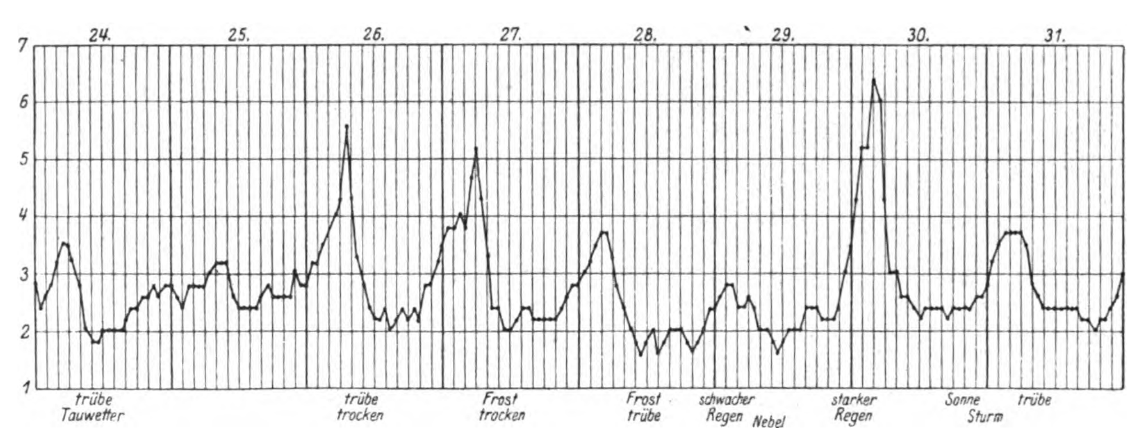
Vo = Anfangsladung. Sie lag meist zwischen 140 und 200 Volt,

Vt = Spannung nach Ablauf der Zeit τ,

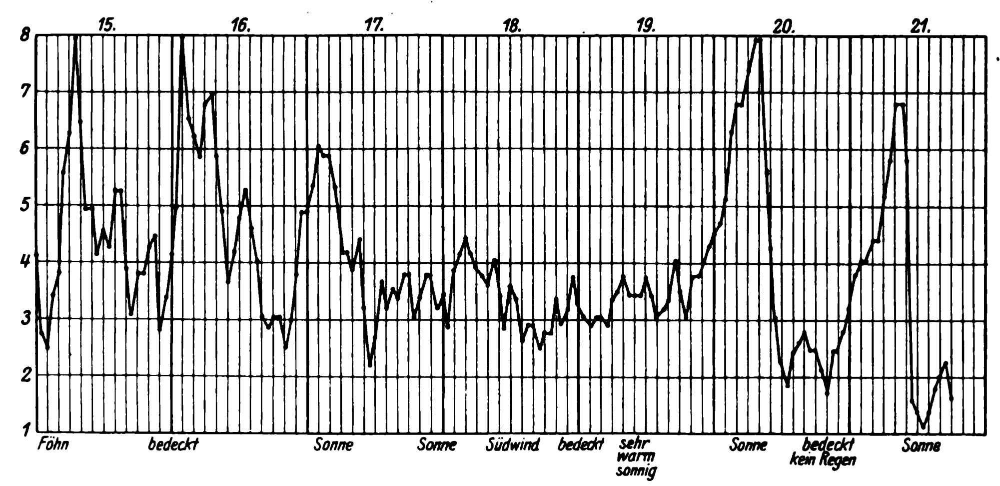
τ = 24 Minuten.

Der Zerstreuungskörper hing bei den Untersuchungen in Hamburg durch Bernstein isoliert in einem Gang von 0,90 m Breite, der auf der einen Seite von einer inneren Kellerwand begrenzt war, auf der anderen Seite von einer Scheidewand, die zusammengesetzt war aus großen Kork-Isolationsplatten. Das Elektrometer stand vor dieser Wand auf einer Konsole, die an einem im Gebäude aufgeführten schüttelfreien Pfeiler eingemauert war. Ein gut isolierter Zuleitungsdraht führte durch die Korkwand zum Zerstreuungskörper. So war dieser gegen Störungen, die von dem Beobachter ausgingen, geschützt. Obwohl in jeder Stunde zwei Werte für die Leitfähigkeit der Atmosphäre auf diese Weise bestimmt wurden, ist bei der späteren Bearbeitung nur jeder zweite Wert berücksichtigt worden. Der zur vollen Stunde festgestellte wurde auf Kurvenpapier mit Tageseinteilung übertragen. Auf diese Weise entstanden die wiedergegebenen Kurven. Die Zahlen am Rande geben die Werte für λ_+ bzw. λ_- nach Multiplikation mit 10^{-4} in E.S.E. pro Minute an. Die verstärkte Vertikallinie bezeichnet Mitternacht.

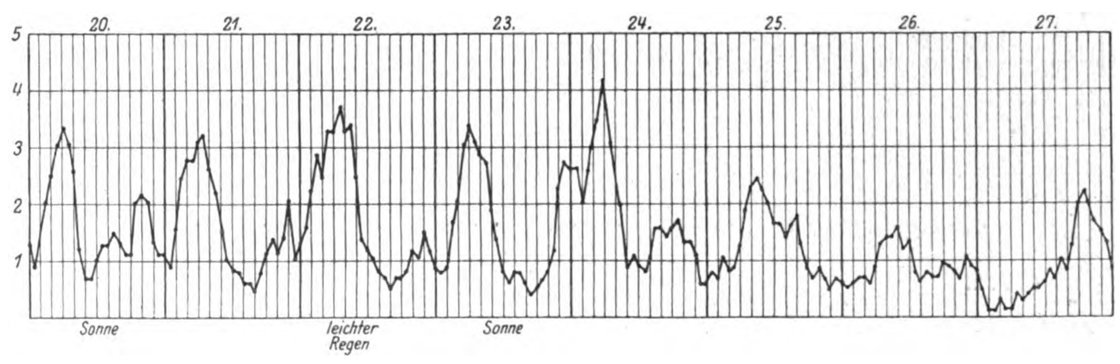




Kurve 1. Der verstärkte Vertikalstrich bezeichnet die Mitternachtsstunde. Dies gilt für alle Kurven. 24.—31. Januar 1925 in Hamburg. Keller des Botanischen Instituts. + Ladung des Zerstreuungskörpers.



Kurve 2. 15.—21. Juni 1925. Akureyri in Island. Dunkelzimmer im 2. Stock eines Betonhauses. + Ladung.

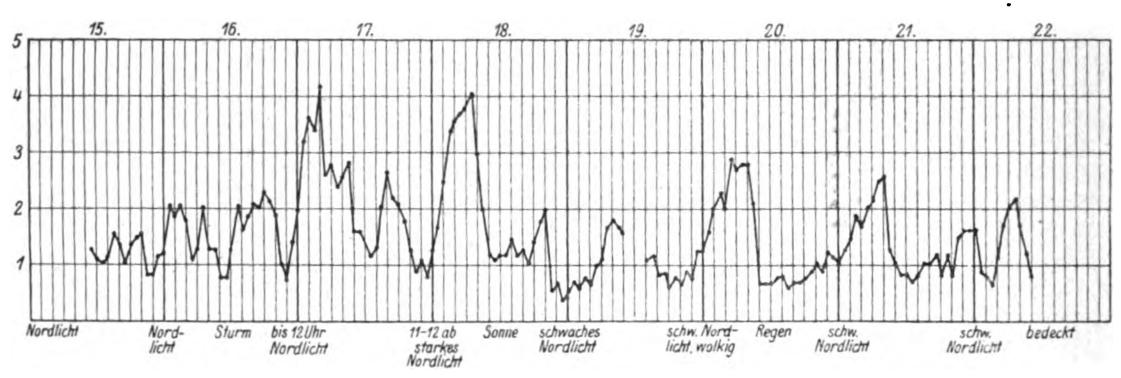


Kurve 3. 20.—27. August 1925. Akureyri. + Ladung.

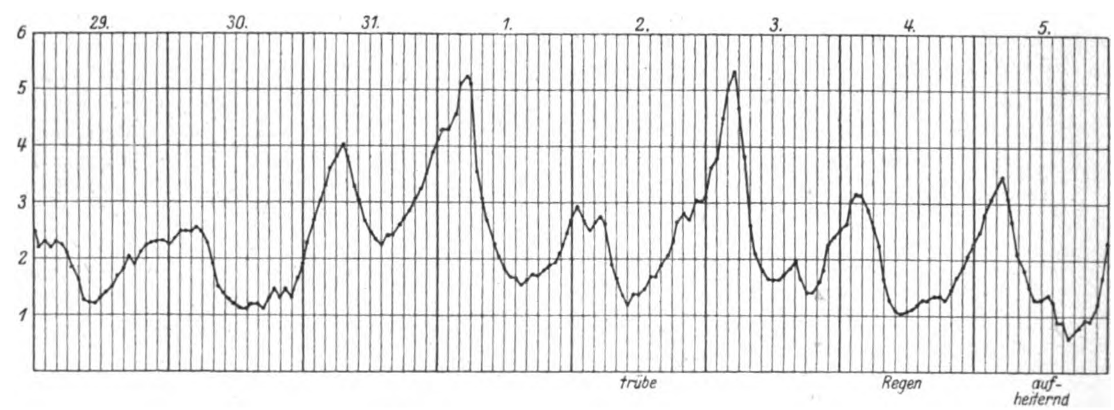
Versuchsergebnisse.

Die neueren Untersuchungen wurden, soweit sie in Hamburg ausgeführt worden sind, in demselben Hause, aber in einem anderen Keller gemacht als die Elektroskop-Versuche aus dem Jahre 1919. Sie bestätigen dennoch die damals gemachten Erfahrungen. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen in Island fügen sich völlig in das allgemeine Schema. Die Tagesperiodizität der Zerstreuung kommt in den neuen Kurven sogar noch deutlicher heraus, als in den früheren Arbeiten. Das Maximum liegt in den frühen Morgenstunden, gewöhnlich zwischen 4 und 6 Uhr. Der Auf- und der Abstieg zu und von diesem Maximalwert geht im ganzen schnell vor sich, so daß tagsüber die Kurve entweder

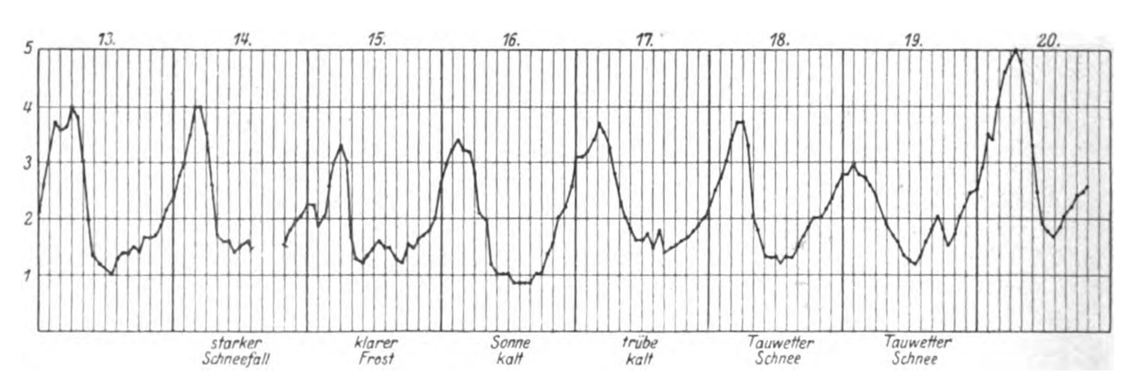




Kurve 4. 15.—22. September 1925. Akureyri. — Ladung.

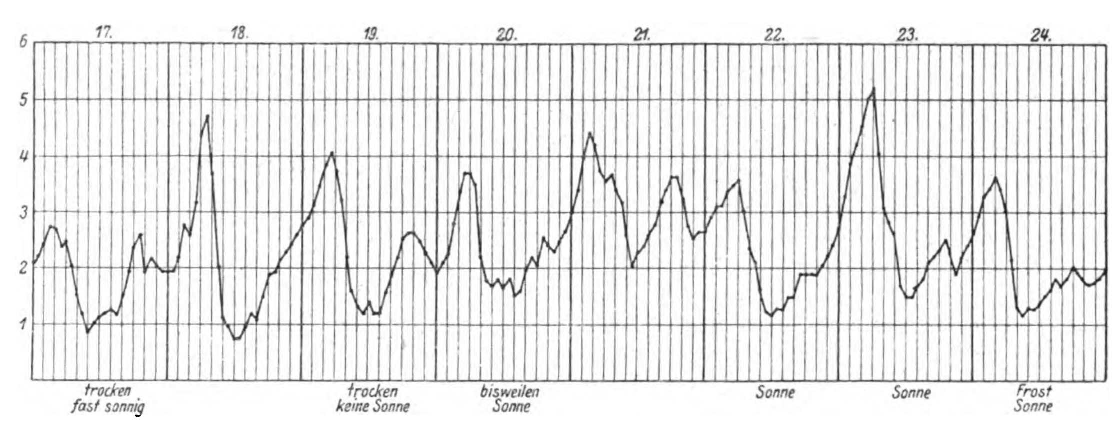


Kurve 5. 29. Oktober bis 5. November 1925. Hamburg. Keller des Botanischen Instituts. — Ladung. 198 Volt Anfangsladung.

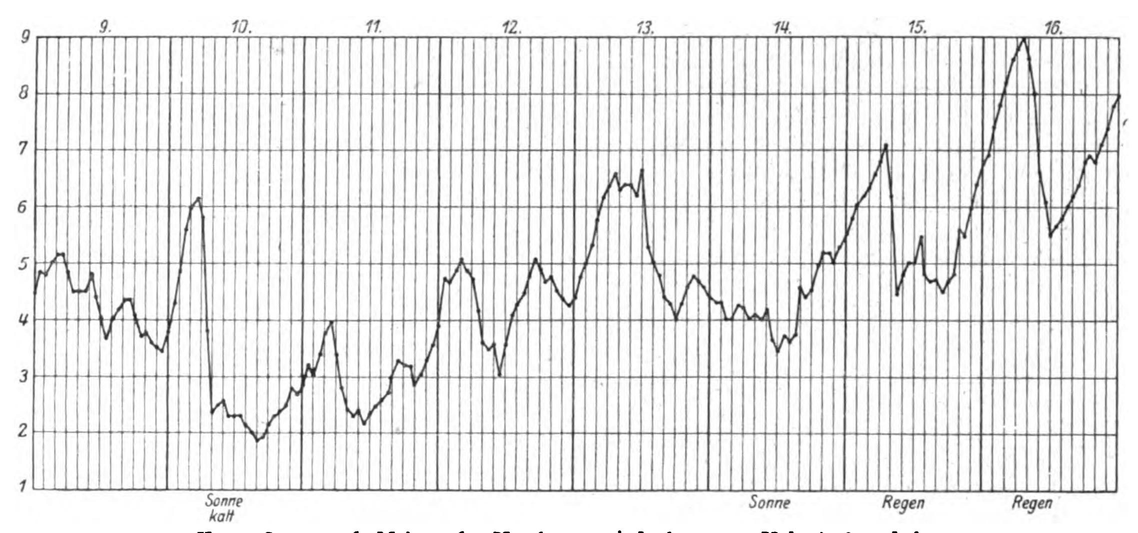


Kurve 6. 13.—20. Dezember 1925. Hamburg. + Ladung 198 Volt Anfangsladung.

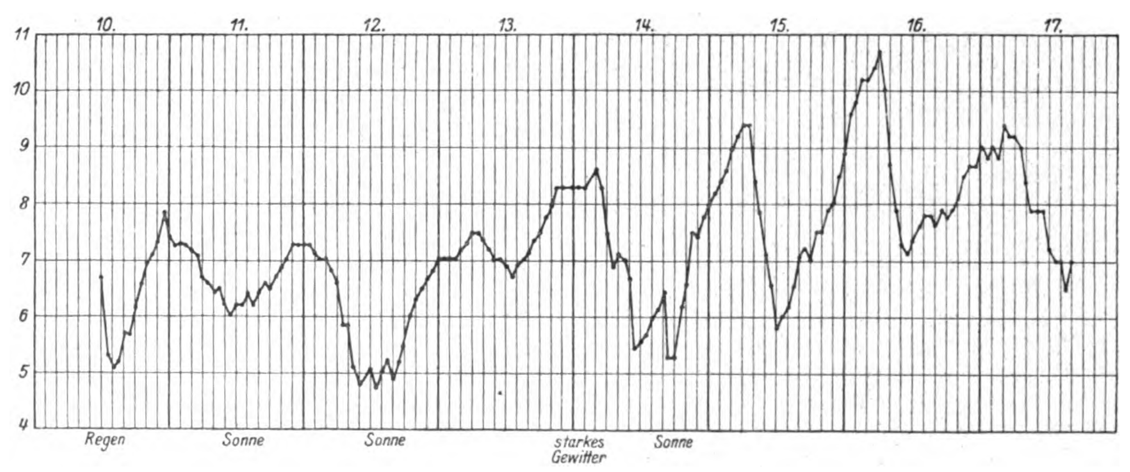
ganz flach bleibt, oder es tritt am Nachmittag ein zweites, kleineres Maximum auf. In den Frühjahrsmonaten März und Anfang April kann dies zweite Maximum so groß werden, daß es das Morgenmaximum in seiner Höhe fast erreicht, indem dieses dann noch relativ niedrig ist. Es macht sich neben der Tagesperiodizität nämlich auch eine Jahresperiodizität deutlich bemerkbar. Im Winter (Kurve 1 und 6) sind die Leitfähigkeitswerte relativ niedrig. Sie liegen meist zwischen 0,5 und $3,5 \cdot 10^{-4}$. Der Verlauf der Kurve ist außerordentlich ruhig und gleichmäßig. Im März—April (Kurve 7) tritt die deutliche Doppelwelle auf. Im Mai (Kurve 8) steigen die Leitfähigkeitswerte stark an, sie pendeln meist in dem Bereich zwischen 3 und $9 \cdot 10^{-4}$, können bisweilen sogar den Wert $11 \cdot 10^{-4}$ erreichen. Im August (Kurve 3) ist bereits ein deutliches Absinken zu beobachten, allmählich geht die Kurve zu den gleichmäßigeren Winterwerten (Kurve 5) über. Im Sommer verschwindet zwar die Doppelwelle wieder fast völlig, dafür wird die Kurve in dieser Zeit außerordentlich unruhig (Kurve 2 und 9). Andere äußere Einflüsse machen sich dann sehr stark geltend, so daß die Tagesperiodizität mitunter fast verdeckt wird. Welcher Art diese



Kurve 7. 17.–24. März 1926. Hamburg. + Ladung 171 Volt Anfangsladung.



Kurve 8. 9.—16. Mai 1926. Hamburg. + Ladung 171 Volt Anfangsladung.



Kurve 9. 10.—17. Juni 1926. Hamburg. + Ladung 171 Volt Anfangsladung.

sekundären Einflüsse sind, ist schwer festzustellen. — Die Temperatur spielt keine nennenswerte Rolle. Die Kurven zeigten keine Besonderheiten, als das Elektrometer in Hamburg in dem Keller stand, wo die Temperatur nahezu konstant war, oder in Island in dem zweiten Stock eines Hauses, wo Schwankungen bis zu 4° täglich sehr häufig waren, bisweilen sogar noch



größere. — Ebenso kann dem Licht keine ausschlaggebende Rolle zufallen, sofern es den Zerstreuungskörper nicht direkt trifft. Die Werte für die Leitfähigkeit veränderten sich nicht, als in dem Versuchszimmer in Akureyri in den Zeiten, wenn im gleichen Raum Untersuchungen an Menschen gemacht wurden, täglich für die Dauer von 16 Stunden eine schwache elektrische Lampe brannte. Diese war jedoch nach der Seite, wo die Apparate standen, gut abgeblendet, zudem waren diese in dem Schatten eines großen Schrankes aufgestellt. Auch der Zerstreuungsdraht, derselbe wie der bei den Versuchen in Hamburg verwendete, hing dort etwa $^3/_4$ m unterhalb der Zimmerdecke. Wohl traten während dieser Versuchsperioden häufig Störungen auf, die sich aber meist auf Isolationsfehler zurückführen ließen. Diese wurden dadurch veranlaßt, daß stündlich ein Beobachter das Zimmer betrat, und durch die Bewegung im Raume Staub aufgewirbelt wurde. — Die Tagesperiodizität der Leitfähigkeit kommt nicht nur zur Geltung, wenn es im Zimmer dunkel ist, draußen aber ein Wechsel von Tag und Nacht, d. h. von Licht und Dunkelheit, stattfindet, sie bleibt auch bestehen zur Zeit der Mitternachtsonne in Island. Dies zeigt sich in der wiedergegebenen Kurve (Nr. 2) vom 15—21. Juni 1925. — In meiner früheren Arbeit (1919) konnte ich eine geringe Steigerung der Leitfähigkeit als Wirkung künstlichen Lichtes feststellen. Sie war jedoch nur gering. Das Licht ging von starken Osramlampen aus. Als die Ursache des tagesperiodischen Rhythmus kommt diese Lichtwirkung keinesfalls in Frage. — Auch eine Beziehung zum Luftdruck, weder zu seiner absoluten Höhe, noch zu seinen Schwankungen ließ sich in den neuen Untersuchungsergebnissen erkennen. In Island blieb der Stand des Barometers zu jener Zeit bisweilen tagelang unverändert. Die Kurven der Leitfähigkeit waren indes in dieser Zeit nicht flacher. — Ebensowenig machte sich ein Einfluß der relativen Feuchtigkeit auf die elektrische Leitfähigkeit bemerkbar. —

In diesen Beobachtungen über den geringen Einfluß der besprochenen Außenfaktoren stimme ich ebenso sehr mit Schlenck überein, wie darin, daß Föhn, bisweilen Gewitter, vor allem aber Schwüle begleitet sind von stark gesteigerten Werten der Leitfähigkeit. Sie sind zweifellos größtenteils die Ursache der Gewittererscheinungen. Aber auch das subjektive Empfinden der Schwüle dürfte hauptsächlich durch diesen Faktor hervorgerufen werden. Der hohe Feuchtigkeitsgehalt der Luft, und die gesteigerte Temperatur sind allein nicht imstande dies Gefühl hervorzurufen, wie man in Räumen feststellen kann, in denen dieser Zustand künstlich hergestellt wird. Wie weit beim Föhn die gesteigerte Leitfähigkeit als Ursache oder als Wirkung angesehen werden muß, muß noch festgestellt werden.

Die soeben erwähnten meteorologischen Erscheinungen sind begleitet oder werden verursacht durch eine gesteigerte Leitfähigkeit. Es gibt indes auch Vorgänge in der Natur, durch die die Leitfähigkeit erheblich verringert wird, oder richtiger gesagt, die mit einer Herabsetzung ihrer Intensität zusammenfallen. Das ist das Nordlicht, wie aus den Beobachtungen in Island im Sept. (Kurve 4) hervorgeht. Der Anstieg der Kurve nachts fällt in den betreffenden Nächten ganz fort, oder er erfolgt relativ spät und führt zu keinen so hohen Werten wie gewöhnlich. Da wir heute noch nicht klar sehen über die beim Nordlicht sich abspielenden Vorgänge in der Atmosphäre, und da wir von einem solchen nur sprechen, wenn wir es mit unsern Augen beobachten können, so ist es verfrüht in eine Diskussion darüber einzugehen, welcher Art die Beziehungen der Nordlichterscheinungen zur Leitfähigkeit der Atmosphäre sind. Die vorliegenden Beobachtungen beweisen jedenfalls, daß wenn in den höheren Atmosphärenschichten Nordlicht sichtbar ist, gleichzeitig Veränderungen in dem elektrischen Zustand der Schichten in der Nähe der Erdoberfläche vor sich gehen. Es dürfte demnach der Rückschluß berechtigt sein, daß kosmische Einflüsse bei einer Beurteilung der Ursachen der Leitfähigkeit der Atmosphäre berücksichtigt werden müssen. Das ergibt sich auch daraus, daß der Tagesrhythmus der Leitfähigkeit bestimmt ist durch die Ortszeit des Beobachtungsortes. Welche Umstände hierfür maßgebend sind, wissen wir heute noch nicht. Wir wissen wohl, daß die Stellung der Erde zur Sonne dabei eine ausschlaggebende Rolle spielt, nicht aber ihre Lichtwirkung.

Es soll zum Schluß noch die Aufmerksamkeit gelenkt werden auf einige Beobachtungen aus anderen Wissensgebieten, die im engen Zusammenhang stehen mit den oben besprochenen. — In einer Zusammenstellung in der Planta 1926 Heft II habe ich darauf hingewiesen, daß die Kurven der Leitfähigkeit in weitgehendem Maße synchron gehen mit den Kurven verschiedener Funktionen beim Tier und bei der Pflanze. Die Übereinstimmung ist so groß, daß an einer Beziehung all dieser Funktionen zueinander nicht gezweifelt werden kann. Es hat sich indes bei den dahingehenden Untersuchungen herausgestellt, daß die Schwankung der Leitfähigkeit nicht die Ursache sein kann von den Schwankungen der Funktionen der Lebewesen, keinesfalls wenigstens die einzige

und wesentlichste. Ein luftelektrischer Faktor kommt jedoch nur dafür in Frage. Nun wissen wir, daß auch andere luftelektrische Zustände tagesrhythmische Veränderungen erleiden: das Potentialgefälle, der Vertikalstrom, die Raumladung. Die Atmosphäre befindet sich also jederzeit in einem bestimmten elektrischen Zustand, der labil ist, so daß die erwähnten Erscheinungen sehr wechselnde Werte annehmen können. Diese Werte stehen in einem gewissen Abhängigkeitsverhältnis zueinander. Ihre regelmäßigen Schwankungen werden von demselben uns heute noch unbekannten Faktor hervorgerufen. Welche von diesen elektrischen Kräften in den Organismen am stärksten zur Geltung kommt, darüber können wir heute noch nichts Bestimmtes aussagen. Voraussichtlich sind verschiedene Organe für verschiedene Einflüsse empfänglich. Das Eine steht nur fest, daß sowohl die tagesrhythmischen als auch die großen spontanen Schwankungen der Luftelektrizität für das Reich der Lebewesen von ausschlaggebender Bedeutung sind. Derartige Witterungseinflüsse beobachtete Mazza z. B. bei Meerschweinchen, deren Körpertemperatur regelmäßig gemessen wurde.

Auf eine Diskussion darüber, wodurch diese tagesrhythmischen, luftelektrischen Schwankungen hervorgerufen sein könnten, soll hier verzichtet werden. Es sind diesbezügliche Äußerungen von anderer Seite in Aussicht.

Zusammenfassung.

Es besteht eine Tagesperiodizität der Leitfähigkeit der Atmosphäre in geschlossenen Räumen. Das Maximum fällt meist in die frühen Morgenstunden zwischen 4 und 6 Uhr und zwar nach Ortszeit gerechnet in Island um dieselbe Zeit wie in Deutschland. Die Perioden verändern sich auch nicht zur Zeit der Mitternachtsonne.

Der nächtliche Anstieg fällt ganz fort oder wird stark herabgedrückt in den Nächten, wenn Nordlicht zu beobachten ist.

Neben der Tagesperiodizität besteht eine Jahresperiodizität, wie sie schon von verschiedenen Beobachtern in der freien Natur festgestellt wurde.

Diese Schwankungen der Intensität lassen sich nicht auf den Einfluß des Lichtes, der Temperatur, der Feuchtigkeit oder des Luftdruckes zurückführen. Es muß noch ein weiterer, vermutlich kosmischer Faktor dafür verantwortlich gemacht werden. → Der Wirkung dieses Faktors unterliegt meist unbewußt aber zwangsläufig wahrscheinlich die ganze lebende Natur.

Literatur.

Heß, V., Die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre und ihre Ursachen. Sammlung Vieweg. Heft 84 bis 85, 1926.

Mazza, S., Observation de la température des mêmes cobayes dans différents conditions évaluée d'un même thermomètre. Comptes rendues des séances de la soc. biol. **94**, No. 7, 481, 1926.

Obolensky, W. N., Der elektrische Zustand der unteren Atmosphärenschichten an klaren Tagen zu Pawlowsk (1916—1920). Meteorolog. Zeitschr. **53**, 173 bis 177, 1926.

Schlenck, W., Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität, Nr. 63. Registrierung der elektrischen Leitfähigkeit der Luft in einem Kellerraum. Sitzungsberichte d. Akad. d. Wiss. Wien. Math. naturw. Kl., Abt. IIa **131**, 437—443, 1922.

v. Schweidler, E., Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität, Nr. 44. Beobachtungen der luftelektrischen Station Seeham im Sommer 1910. Sitzungsber. d. Kais. Akad. Wien. Math. naturw. Kl. **119**, 1—14, 1910.

v. Schweidler, E. und Sperlich, A., Die Bewegung der Primärblätter bei etiolierten Keimpflanzen von Phaseolus multiflorus. Zeitschr. f. Bot. **14**, 577 bis 597, 1922.

Stoppel, R., Leitfähigkeit und Ionengehalt der Atmosphäre im geschlossenen Raum bei konstanten Licht- und Temperaturverhältnissen. Nachr. v. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen. Math. phys. Kl. 1919.

Stoppel, R., Die Pflanze in ihrer Beziehung zur atmosphärischen Elektrizität. Zeitschr. f. Bot. **12**, 529 bis 575, 1920.

(Eingegangen 2. September 1926.)

Bemerkung zur Arbeit von Herrn K. C. Kar: Die Molekularzerstreuung des Lichtes beim kritischen Zustande [1]).

Von L. S. Ornstein und F. Zernike.

1. Die Behauptung des Herrn Kar, daß Smoluchowski die gegenseitige Abhängigkeit der Volumenelemente dadurch berücksichtigt hat, daß er die van der Waalssche Zustandsgleichung benutzt, ist unzutreffend. Es wird nämlich die Zustandsgleichung auf jedes Volumenelement für sich angewandt zur Berechnung der Entropie. Die Unabhängigkeit wird dadurch eingeführt, daß die Gesamtentropie additiv aus diesen Entropien der Teile zusammengesetzt wird.

2. Herr Kar glaubt weiter ernste Einwendungen gegen unsere Methode der Mittelwertbildung erheben zu können. Da er darüber aber nichts weiter ausführt, so ist es uns nicht möglich, darauf einzugehen.

3. Wir stimmen zu, daß in der Gleichung (2) seiner Arbeit (die von uns gegebene Gleichung, die er kritisiert) das Glied mit ε immer von derselben Größenordnung ist, bemerken aber,

1) Diese Zeitschr. **27**, 380, 1926.



daß sein Wert gegenüber $\frac{\partial p}{\partial v}$ nur in unmittelbarer Nähe des kritischen Zustandes in Betracht kommt.

4. Herr Kar gibt dann eine neue Berechnung der Lichtzerstreuung im kritischen Punkt. Seine frühere Formel für die kritische Dichteschwankung wird dazu in die im Prinzip Rayleigh entnommene Formel (4) eingesetzt. Wir bemerken hierzu, daß Herrn Kar's Formeln ebenso wie schon die Smoluchowskischen Schwankungs-Formeln durch falsche Annäherung erhalten sind, und mit der angenommenen Unabhängigkeit der Volumenelemente in Widerspruch stehen.

5. Außerdem wird auch die optische Formel (4) in der Nähe des kritischen Punktes ungültig. Es sei hier in Anschluß an unsere frühere Arbeit in dieser Zeitschrift[1]) eine übersichtliche Herleitung des schon in unserer ersten Arbeit[2]) aufgefundenen Zusatzgliedes in der Opaleszenzformel gegeben.

Ist, in einem übrigens homogenen Medium, im Volumen Δv, mit Dimensionen klein gegen die Wellenlänge λ, eine Abweichung $\Delta\varepsilon$ der dielektrischen Konstante ε vorhanden, so verursacht diese senkrecht zu einem einfallenden Lichtbündel eine Streustrahlung der Amplitude

$$b = \frac{\pi \Delta\varepsilon \Delta v}{D\lambda^2} \tag{1}$$

in einer Entfernung D, wenn die Amplitude im einfallenden Licht gleich eins angenommen wird.

Es sei die elektrische Kraft im einfallenden Lichte der Frequenz n, welches sich mit der Geschwindigkeit u in der y Richtung fortpflanzt, nach z gerichtet und gleich $\cos n\left(t - \frac{y}{u}\right)$. In einer großen Entfernung D liege in der x-Richtung der Beobachtungspunkt P. Ein Element Δv in x, y, z gibt dann für die Opaleszenz in P einen Beitrag

$$\Delta E_x = b \cos n\left(t - \frac{y}{u} - \frac{D-x}{u}\right).$$

Über das Volumen V summiert gibt das:

$$E_z = \cos n\left(t - \frac{D}{u}\right) \sum b \cos\frac{n}{u}(x-y) -$$
$$- \sin n\left(t - \frac{D}{u}\right) \sum b \sin\frac{n}{u}(x-y).$$

Wir setzen b aus (1) ein und finden für den Mittelwert des Quadrats der Amplitude

$$I = \frac{\pi^2}{D^2\lambda^4}\left[\sum \overline{\Delta\varepsilon^2} \Delta v^2 + \sum\sum \overline{\Delta\varepsilon_1 \Delta\varepsilon_2} \Delta v_1 \Delta v_2 \cos\frac{n}{u}(x_1 - y_1 - x_2 + y_2)\right].$$

Existiert im Element Δv eine Dichteschwankung $\Delta\varrho$, so wird

$$\Delta\varepsilon = 2\mu\Delta\mu = 2\mu\frac{\partial\mu}{\partial\varrho}\Delta\varrho,$$

wo μ der Brechungsindex ist. Es ist weiter $\frac{n}{u} = \frac{2\pi}{\lambda}$ und also

$$I = \frac{4\pi^2\mu^2\left(\frac{\partial\mu}{\partial\varrho}\right)^2}{D^2\lambda^4}\left[\sum\overline{\Delta\varrho^2}\Delta v^2 + \sum\sum\overline{\Delta\varrho_1\Delta\varrho_2}\Delta v_1\Delta v_2 \cos\frac{2\pi}{\lambda}(x_1 - y_1 - x_2 + y_2)\right]. \tag{2}$$

Andererseits findet man für die Dichteabweichung in V

$$\delta_V = \frac{1}{V}\sum\Delta\varrho\Delta v \quad \text{und} \quad \overline{\delta_V^2} = \frac{1}{V^2}\left[\sum\overline{\Delta\varrho^2}\Delta v^2 + \sum\sum\overline{\Delta\varrho_1\Delta\varrho_2}\Delta v_1\Delta v_2\right]. \tag{3}$$

Kann die Korrelation der Schwankungen vernachlässigt werden, so verschwinden die Doppelsummen in (2) und (3) und es wird

$$I = \frac{4\pi^2\mu^2\left(\frac{\partial\mu}{\partial\varrho}\right)^2}{D^2\lambda^4} V^2\overline{\delta_V^2}, \tag{4}$$

das ist die gewöhnliche Annahme. Allgemein ist aber nach l. c.

$$\overline{\Delta\varrho_1\Delta\varrho_2} = a g(r) \quad \text{und} \quad \overline{\Delta\varrho^2}\Delta v = a,$$

wenn die Volumenelemente sehr klein gewählt

1) Diese Zeitschr. 19, 134, 1918. L. S. Ornstein u. F. Zernike, Die linearen Dimensionen der Dichteschwankungen (zitiert als l. c.).

2) L. S. Ornstein und F. Zernike, Accidental deviations of density and opalescence at the critical point. Amst. Proc. 17, 793, 1914. F. Zernike, The clustering-tendency of the molecules in the critical state and the extinction of light caused thereby. Amst. Proc. 18, 1520, 1916.

werden; g ist eine Funktion des Abstandes r zweier Elemente 1 und 2, welche wir berechneten zu

$$g(r) = \frac{3F}{2\pi\varepsilon^2} r^{-1} e^{-kr}, \quad \text{wo} \quad k^2 = \frac{6(1-F)}{\varepsilon^2}. \quad (5)$$

Es ist $1/k$ ein Maß für die Entfernung, in welche die Korrelation sich erstreckt, und so lange diese klein ist gegen die Periode λ des cos in (2) bleibt die Relation (4) angenähert gültig. Allgemein gibt die Berechnung der Doppelsumme in (2) mittels (5) aber

$$aV \int_0^\infty g(r)\, d\tau \cos \frac{2\pi}{\lambda}(x-y) = \\ = \frac{3aVF}{2\pi\varepsilon^2} \frac{4\pi}{k^2 + \frac{8\pi^2}{\lambda^2}}$$

und für die Doppelsumme in (3) dieselbe Formel mit Weglassung von $\frac{8\pi^2}{\lambda^2}$ im Nenner.

Dadurch wird aus (2) und (3) gefunden

$$I = \frac{4\pi^2\mu^2\left(\frac{\partial\mu}{\partial\varrho}\right)^2}{D^2\lambda^4} \frac{aV}{(1-F) + \frac{4\pi^2}{3}\frac{\varepsilon^2}{\lambda^2}}$$

und

$$\delta_v^2 = \frac{a}{V} \frac{1}{1-F}$$

Vergleicht man letzteren Wert mit dem bekannten thermodynamisch berechneten Wert, so findet man $1-F$ proportional $\frac{\partial p}{\partial v}$ und

$$I = \frac{4\pi^2\mu^2\left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)^2 V}{D^2\lambda^4} \frac{\frac{RT}{N} v}{-\frac{\partial p}{\partial v} + \frac{4\pi^2}{3}\frac{RT}{v^2}\left(\frac{\varepsilon\mu}{\lambda}\right)^2},$$

wo noch das oben benutzte λ im Medium durch λ im Vakuum ersetzt wurde und übrigens die üblichen Bezeichnungen benutzt sind. Bei Annäherung an den kritischen Punkt geht $\frac{\partial p}{\partial v}$ gegen Null und überwiegt schließlich das zweite Glied im Nenner. Es ist ε die mittlere Reichweite der Molekularattraktion. Nach der Debyeschen Theorie der van der Waalsschen Kräfte findet man $\varepsilon = \sqrt{\frac{3}{2}}\,\sigma$, wo σ der Moleküldurchmesser ist.

Utrecht und Groningen, September 1926.

(Eingegangen 24. September 1926.)

Über ein Polariskop zur Bestimmung schwacher Polarisationen.

Von Heinrich Rausch von Traubenberg und S. Levy.

Im Folgenden wird ein Instrument beschrieben, welches sich bei der Untersuchung schwach polarisierten Lichtes bewährt hat. Obwohl die darin verwendeten Prinzipien teilweise schon bekannt sind, wird diese Notiz vielleicht als zweckmäßig empfunden werden, wenn es sich darum handelt, bei kleinen Polarisationsgraden die Schwingungsebene zu bestimmen. Unter Vorschaltung eines drehbaren Glasplattensatzes läßt sich dieses Instrument auch ohne weiteres als Polarimeter verwenden.

Bekanntlich entstehen beim Durchgang polarisierten Lichtes durch einen parallel zur Achse geschnittenen Quarzkeil und ein Nicol Interferenzstreifen. Wenn der elektrische Vektor des senkrecht einfallenden linear polarisierten Lichtes mit dem Hauptschnitte und der dazu senkrechten Ebene des Kristalls einen von Null verschiedenen Winkel bildet, so wird das Licht in zwei Wellen zerlegt, welche mit verschiedener Geschwindigkeit sich im Kristall fortpflanzen. Nach dem Austritt aus dem Kristall haben die Wellen eine Phasendifferenz, die von der durchlaufenen Dicke des Kristalls und von der Wellenlänge des Lichtes abhängt. Beim Passieren des Nicols, dessen Schwingungsebene mit der Polarisationsebene des ursprünglich einfallenden Lichtes entweder parallel ist oder auf ihr senkrecht steht, werden beide Wellen in je zwei Komponenten zerlegt, von denen zwei im Nicol unterdrückt werden. Die durchgelassenen Komponenten, die, wie eben erwähnt, eine mit der Dicke des Kristalls variierende Phasendifferenz erhalten haben, schwingen in einer Ebene und sind interferenzfähig. Ein Quarzkeil stellt einen solchen Kristall variabler Dicke dar, daher entstehen bei homogenem Licht dunkle Streifen, die den Keil parallel zur Kante durchziehen. Sie sind am deutlichsten, wenn die miteinander interferierenden Komponenten gleich sind, d. h. wenn die Schwingungsrichtungen im Kristall mit dem elektrischen Vektor des Lichtes und der Schwingungsebene des Nicols einen Winkel von 45° bilden. Wenn der Winkel gleich Null ist, verschwinden die Streifen. Das gibt die Möglichkeit durch das gleichzeitige Drehen von Keil und Nicol die Polarisationsebene durch Verschwinden der Streifen zu bestimmen, wodurch die Vorzüge der Nullmethoden zunutze gemacht werden können.

Bei kleinem Polarisationsgrad wird die Akkommodation auf das Interferenzbild schwierig, besonders bei geringer Lichtintensität. Das Bild der Streifen liegt in unmittelbarer Nähe des

Keiles; wenn es kaum sichtbar ist, werden vom Auge deutlichere Objekte, die in der Visionsrichtung weiter liegen, wie z. B. Blende u. a., unwillkürlich bevorzugt, d. h. es wird auf sie akkommodiert, und die Streifen sind nicht mehr wahrnehmbar.

Dem kann man mit dem folgenden Kunstgriff abhelfen. Verschiebt man den Keil senkrecht zur Kante, so wandern die Streifen durch

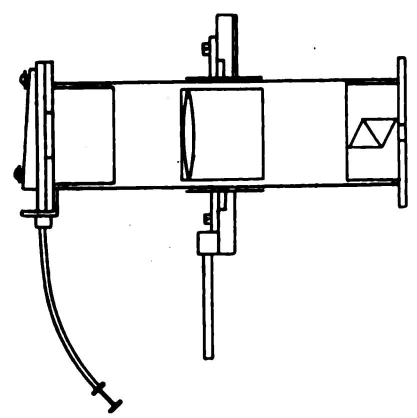


Fig. 1 a.



Fig. 1 b.

das Gesichtsfeld. Da bewegliche Objekte die Aufmerksamkeit auf sich lenken, so bewirkt ein langsames Wackeln des Keiles in der erwähnten Richtung eine Erleichterung der Akkommodation. Eine schwach vergrößernde Lupe erhöht noch die Brauchbarkeit der Anordnung.

Der abgebildete Apparat (siehe Fig. 1 a und 1 b) ist folgendermaßen konstruiert. In einem Messingrohr sind Quarzkeil, Lupe und ein kleiner Nicol gegeneinander verstellbar untergebracht. Der Keil ist eingefaßt und durch einen photographischen Auslöser an einem Schlitten leicht beweglich. Das Rohr steckt drehbar in einem Teilkreise, der mit einem Fuß fest verbunden ist.

Von uns wird der Apparat benutzt, um die Polarisation des Kanalstrahlenlichtes zu untersuchen. Zur Monochromatisierung wurden Lichtfilter verwendet.

Der Apparat wurde von dem Institutsmechaniker Herrn Franz Marwan ausgeführt.

Prag, Physikalisches Institut der deutschen Universität.

(Eingegangen 18. Oktober 1926.)

Die elektrischen Polarisationen einiger Kohlenstoffverbindungen: Geometrische und Stellungs-Isomeren.

Von J. Errera.

(Übersetzt aus dem Französischen v. H. Stücklen.)

Einleitung.

Ein elektrisches Feld, das an einen Isolator angelegt wird, ruft in dessen Inneren einen Spannungszustand hervor. Alle aufbauenden Teilchen werden in einen Polarisationszustand übergeführt. Die totale Polarisation ist in erster Näherung gleich der Summe der Teilpolarisationen[1]) und setzt sich zusammen aus der Elektronenpolarisation (P_E), der Atompolarisation (P_A) (der Einzelatome, Ionen oder der Radikale) und, wenn der Körper permanente Dipole besitzt, wenn also die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht übereinstimmen, aus der Molekularpolarisation (P_p).

Die totale molare Polarisation eines Mediums wird aus seiner Dielektrizitätskonstante und seiner Dichte bestimmt[2]). Wenn der Körper keine permanenten Dipole besitzt, kann die molare Gesamtpolarisation (in diesem Falle bezeichnen wir sie mit P) aus Messungen an der reinen Flüssigkeit berechnet werden. Besitzt er sie, so müssen die Bestimmungen wegen der Assoziation der Dipole an der dampfförmigen Phase angestellt werden oder an einer verdünnten Lösung in einem Lösungsmittel, das selbst ohne permanente Dipole ist[3]). Den Wert der totalen Polarisation P_∞ erhält man in diesem letzten Fall durch Extrapolation aus den

1) L. Ebert, Zeitschr. f. phys. Chem. **113**, 1, 1924; **114**, 420, 1925.

2) $P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d}$.

3) P. Debye, Handb. d. Rad. **6**, 597, 1925; hier findet sich eine Literaturübersicht über die einschlägigen Arbeiten seit 1912. Siehe auch R. Sänger, Physik. Zeitschr. **27**, 556, 1926.



Messungen in verdünnten Lösungen. $\frac{P_\infty - P}{P_\infty}$ ist ein Maß für die relative Assoziation der Dipole in der verdünnten Lösung bzw. im dampfförmigen Zustand und in der reinen Flüssigkeit.

Um die Teilpolarisation zu erhalten, deren Summe die totale Polarisation ist, kann man die Frequenz der an die Gase oder Flüssigkeiten angelegten Wechselspannung ändern. Je nach der Frequenz werden die Teilchen alle oder ihrer Größe entsprechend nur zum Teil dem Wechsel der Spannung folgen und zur Polarisation beitragen[1]). Bei Frequenzen von der Größe etwa 10^{10} können die molekularen Dipole der Flüssigkeit nicht mehr folgen, da die Zeit ihrer Einstellung zu groß ist[2]). Bei Frequenzen von der Größenordnung 10^{15} haben wir nur noch die Elektroneneffekte, die Atomeffekte machen sich nicht mehr bemerkbar[3]).

Man kann das gleiche Resultat wie oben mit Frequenzen von der Größenordnung 10^{10} in einer Flüssigkeit erreichen, d. h. man kann die permanenten Dipole ausschalten und eine Polarisation erhalten, die die Summe der Elektronen- und Atomeffekte darstellt, wenn man die Viskosität der Flüssigkeit unendlich erhöht, beim Gefrieren. Die Untersuchung der Dielektrizitätskonstante erstarrter Flüssigkeiten[4]) hat gezeigt:

1. Körper, die als Flüssigkeiten permanente Dipole besitzen, ändern beim Gefrieren in der Nähe des Schmelzpunktes die D.K. mit der Frequenz, die D.K. steigt mit Verringerung der Frequenz[5]). Senkt man die Temperatur um einige Zehntel Grad unter den Schmelzpunkt und steigert die Frequenz auf ca. 10^6, so findet man für die erstarrten Körper eine D.K., die wir „D.K. des festen Körpers" genannt haben, und die sowohl durch ihre Konstanz (Fehlen einer Dispersion bei Vergrößerung der Frequenz), als auch durch ihren Absolutwert, der sehr viel kleiner ist als der der Flüssigkeit, charakteristisch ist[1]). Es scheint, als ob die Viskosität sich vom makroskopischen Standpunkt aus anders verhielte als vom mikroskopischen; makroskopisch betrachtet wird die Zähigkeit im Momente des Erstarrens unendlich groß, mikroskopisch (Schwerpunkt der Ladungen) steigt sie bei konstanter Frequenz kontinuierlich mit abnehmender Temperatur.

2. Feste Körper, die durch Gefrieren von Flüssigkeiten ohne permanente Dipole entstehen, besitzen keine Dispersion in der Nähe des Schmelzpunktes; ihre D.K. ist ein wenig größer als die der Flüssigkeit. Diese Steigerung entspricht dem Größerwerden der Dichte.

Um zu untersuchen, ob ein Körper permanente Dipole besitzt, genügt es, P_∞ mit der Polarisation des festen Körpers P_S zu vergleichen; P_S wird dabei aus der „D.K. des festen Körpers" und der entsprechenden Dichte berechnet; die Differenz $(P_\infty - P_S)$ ergibt P_p, die Polarisation der permanenten Dipole.

Es fehlt uns noch die Trennung der Elektronenpolarisation von der Atompolarisation; bekannt ist ihre Summe $P_S = P_E + P_A$[2]). Die Elektronenpolarisation kann der Molekularrefraktion für λ_∞ gleichgesetzt werden und wird als Grenzwert aus einer Meßreihe von Refraktionsindizes berechnet; hierbei erhält man ebenfalls Aufschluß über die Wellenlänge, die für die elektrischen Deformationen im Molekül charakteristisch ist[3]).

Führt man bestimmte dieser Werte in die Formel von Debye[4]) ein (P_∞ entspricht P_0 und P_s dem Ausdruck $b = \frac{4\pi}{3} N\gamma'$), so läßt sich das elektrische Moment des Moleküls (μ) berechnen.

Die Meßmethode.

Zur Bestimmung der D.K. verwandten wir die Nernstsche Brückenmethode, die uns auf 1 Proz. genaue Resultate lieferte. Außerdem benutzten wir eine Schwebungsmethode zur Kapazitätsmessung, die eine Genauigkeit von $^1/_2$ Promille ergibt. Wir brauchen auf diese klassischen Methoden nicht näher einzugehen. Die Wellenlänge wurde von 250 m bis 1000 m variiert.

Um die D.K. eines Körpers in fester und flüssiger Phase zu messen, benutzten wir eine Kondensatorform, die von der Nernstschen ab-

1) P. Debye, a. a. O.

2) Bei kolloidalen Lösungen von V_2O_5 konnten wir zeigen (Zeitschr. f. Kolloidchem. **32**, 373, 1923), daß stäbchenförmige Partikel von der Länge einiger Hundert $\mu\mu$ sich schon bei Frequenzen von der Größenordnung 10^4 nicht mehr einstellen. Bedenken wir, daß die D.K. dieser V_2O_5-Sole abnorm hohe Werte hat und sich auch mit der Intensität des elektrischen Feldes ändert, so läßt sich in dieser Hinsicht eine Parallele zu ferromagnetischen Körperchen ziehen, bei denen die Suszeptibilität sich mit dem magnetischen Felde ändert.

3) Um ein Bild zu gebrauchen: Das Schiff ist zu groß oder die Wellen sind zu kurz; das Schiff bleibt in Ruhe.

4) J. Errera, Journ. d. Phys. **5**, 304, 1924; **6**, 390, 1925.

5) Für Eis z. B. ist bei -2^0 C für $\lambda = 680$ km die D.K.: $\varepsilon = 76$, also von der Größenordnung wie für Wasser; für $\lambda = 900$ m fällt der Wert auf $\varepsilon = 3$.

1) Als neues Beispiel sei Schwefelsäure angeführt. Flüssige H_2SO_4 hat $\varepsilon = 84$ (Turner), feste H_2SO_4 hat $\varepsilon = 3{,}5$.

2) Als erste Näherung nehmen wir an, daß P_E und P_A für den festen und den flüssigen Zustand gleich sind.

3) H. Isnardi, Zeitschr. f. Phys. **9**, 153, 1922.

4) P. Debye, a. a. O.

Tabelle I.

Stoff		D.K. flüssig[3])		Dichte	D.K. fest[4])		Dichte	Gefrierpunkt[1])
$C_6H_4Cl_2$	ortho	20°	9,82	1,303	— 40°	3.03	1,475	— 17°
	meta	20	4,90	1,29	— 35	2,92	1,47	— 24,4
	para	55	2,42	1,25	+ 20	2,67[2])	1,38	53
$C_6H_4Br_2$	ortho	20°	7,50	1,965	— 35°	3,14	2,25	— 5,7°
	meta	23	4,74	1,957	— 40	2,98	2,23	— 7,2
	para	95	2,57	1,86	20	2,93[2])	2,10	87
$C_6H_4J_2$	ortho	20°	5,7	2,54	0°	3,15	2,76	26,7°
	meta	25	4.25	2,47	0	3,0	2.76	35,4
	para	120	2,88					129,2

1) Die Stoffe wurden in unserem Laboratorium durch L. Maricq gereinigt.
2) D.K. an gepreßtem Pulver gemessen.
3) Die Wellenlänge variierte zwischen 300 und 1000 m; es wurde keine Dispersion festgestellt.
4) Gemessen mit λ zwischen 250 und 1000 m.

Tabelle II.

Volumenproz. der in Benzol gelösten Stoffe	$C_6H_4Cl_2$ D.K. ortho	D.K. meta	Dichte ortho	Dichte meta	P ortho	P meta	$C_6H_4Br_2$ D.K. ortho	D.K. meta	Dichte ortho	Dichte meta	P ortho	P meta	$C_6H_4J_2$ D.K. ortho	D.K. meta	Dichte ortho	Dichte meta	P ortho	P meta
90	9,15				79,5													
80	8,12	4,23			75,3	55,8							5,1				68,6	
70	7,25				70,7													
60	6,21				64,8													
50	5,64		1,094	1,085	60,35		4,6	3,42	1,425	1,42	55,8	45,63		3,2				45,0
40	4,97	3,26		25 %	55,3	41,8							3,74		1,545	1,676	48,5	
30	4,23			0,981	49,4													
20	3,57	2,82			42,9	35,0	3,15	2,71			39,3	34,05	3,07	2,66	1,046	1,194	38,6	33,9
10	2,90	2,49			35,3	30,2	2,7	2,46			33,2	29,76	2,64	2,49			32,4	30,5
6,66	2,72	2,45			32,9	29,3	2,57	2,395			31,1	28,72	2,54				30,3	
3,33	2,49	2,37	0,893		29,7	28,0	2,45	2,33	0,924		29,0	27,4	2,38				28,4	

weicht, aus folgendem Grund: nach unseren Erfahrungen nämlich läßt sich das verschiedenartige Aussehen der Kurven, die Isnardi[1]) und Graffunder[2]) für die D.K. des Benzols als Funktion der Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes fanden, durch die Kondensatorform erklären. Isnardi findet eine Anomalie der Kurve in der Nähe des Schmelzpunktes, die Graffunder weder reproduzieren noch erklären kann. Im Kondensator von Isnardi sind die Elektroden vertikal und die Stromzuführungen wie beim Nernstschen Kondensator auf eine gewisse Strecke in Berührung mit dem Flüssigkeitsdampf. Deswegen kommt zur Kapazität der Stromzuführungen noch eine zwar kleine, aber nach unseren Erfahrungen doch merkliche Zusatzkapazität durch die Stromzuführungen, die durch den Flüssigkeitsdampf verlaufen, hinzu. Diese Zusatzkapazität ist durch die D.K. vom Dampf verursacht. Wenn man die Flüssigkeit gefrieren läßt, so kondensiert sich der Dampf und geht in die feste Phase über; die Stromzuführungen gehen nun durch fast reine Luft und ihre Kapazität ist kleiner. Bei einem solchen Kondensator sind die Kapazitätsänderungen in der Nähe des Schmelzpunktes unregelmäßig, weil sich der Gleichgewichtszustand in der gasförmigen Phase nicht sofort einstellt. Macht man z. B. die Messungen währenddem der Körper schmilzt, so braucht die über der Flüssigkeit liegende Luft eine gewisse Zeit, um sich mit dem Dampf zu sättigen. Im Gegensatz hierzu sind die Stromzuführungen sowohl im Meßkondensator Graffunders als auch in unserem[1]) nicht in Kontakt mit dem Dampf der Flüssigkeit; deshalb verlaufen auch unsere Kurven der D.K. von Flüssigkeiten regelmäßig in der Nähe des Schmelz-

1) H. Isnardi, a. a. O.
2) Graffunder, Ann. d. Phys. 70, 230, 1923.

1) In dieser Hinsicht ähnelt der Kondensator dem von L. Kockel beschriebenen und abgebildeten. Ann. d. Phys. 77, 417, 1925.



Tabelle III.

		P_∞	P	$\frac{P_8 - P}{P_8}$	P_E	P_A	P_p	$\mu \cdot 10^{-18}$
$CHCl = CHCl$	cis	98,25	54,54	0,45	α) 19,93	3,14	75,2	1,89
$C/Cl_2 = CH_2$	asymm	52,0	43,8	0,16	α) 20,28	2,8	28,9	1,18
$CHCl = CHCl$	trans	23,04	53,07	0	α) 20,37	2,7	0	0
$CHCl = CHBr$	cis	77,5	53,67	0,31	D[2]) 23,18	3,36	51	1,55
	trans	26,54	26,54	0	D[2]) 23,4	3,14	0	0
$CHBr = CHBr$	cis	68,2	53,08	0,22	α) 25,46	4,44	38,3	1,35
	trans	29,9	29,9	0	α) 25,95	3,95	0	0
$CHJ = CHJ$	cis	54,0	50,53	0,06	α) 35,63	6,2	12,2	0,76
	trans	41,8	41,8	0	—	—	0	0

		P_∞	P	$\frac{P_8 - P}{P_8}$	$P_{(P_E - P_A)}$	P_E	P_A	P_p	$\mu \cdot 10^{-18}$
$C_6H_4Cl_2$	ortho	124,0	84,07	0,32	40,2	34,4[1])	5,8	83,8	2,0
	meta	70,	64,2	0,08	39,0	34,6[1])	4,4	31,0	1,21
	para	37,8	37,8	0	38,11	34,8[1])	3,4	0	0
$C_6H_4Br_2$	ortho	95,	82,2	0,13	43,65	39,82[4])	3,8	51,35	1,56
	meta	66,89	66,89	—	42,24	40,03[4])	2,21	24,65	1,09
	para	43,56	43,56	0	44,			0	0
$C_6H_4J_2$	ortho	86,7	79,26	0,08	49,9	46,57	1,3	36,8	1,82
	meta	69,4	69,4	—	47,8			21,6	1,01
	para								

1) Berechnet nach Messungen von J. Kalff. Diss. Amsterdam 1924.
2) Messungen von H. van de Walle. Acad. Roy. Belg. in 8, 21, 1923.
3) Messungen von G. Chavanne u. J. Vos, Bull. Soc. Chem. Belg. 26, 287, 1912.
4) Die Refraktionsindizes sind mit einem Pulfrichschen Refraktometer gemessen. In der Literatur haben wir folgende Indizes nicht angegeben gefunden:

$C_6H_4Br_2$ bei 20° (ortho)	für	$\lambda = 6563$ m	$n = 1,60230$
	„	$\lambda = 5893$ m	$n = 1,60812$
	„	$\lambda = 4861$ m	$n = 1,62390$
	„	$\lambda = 4391$ m	$n = 1,63706$
$C_6H_4Br_2$ bei 20° (meta)	„	$\lambda = 6563$ m	$n = 1,60268$
	„	$\lambda = 5893$ m	$n = 1,60868$
$C_6H_4J_2$ bei 20° (ortho)	„	$\lambda = 6563$ m	$n = 1,70885$
	„	$\lambda = 5893$ m	$n = 1,71789$

5) Die Meßtemperaturen sind in Tabelle II angegeben.

punktes. Wegen der experimentellen Vorsichtsmaßregeln, auf die man bei der Messung der D.K. und der Dichte von Körpern in festem und flüssigem Zustand zu achten hat, verweise ich auf eine frühere Arbeit[1]). Die D.K. fester Körper, deren Schmelzpunkt zu hoch liegt, haben wir an gepreßten Pulvern gemessen. Auf die Einzelheiten der hierbei verwandten Technik werden wir in einer anderen Arbeit zurückkommen.

Die experimentellen Resultate.

Es schien uns von Interesse, die verschiedenen Polarisationen an einigen Äthylenisomeren und einigen Benzol-Stellungs-Isomeren zu untersuchen, wo die aufbauenden Atome die gleichen, nur ihre Stellungen im Molekül verschiedene sind. Wir haben die Dihalogenderivate gewählt, um so eine Gruppe einfachster Körper zu untersuchen; in diesen 2 Isomerenfamilien finden sich invariable Bestandteile neben solchen, die wir verändert haben. Den invariablen Teil bilden für die Äthylenisomere die 2 doppelt gebundenen Kohlenstoffe und 2 Wasserstoffatome, für die Benzolisomere der Benzolkern mit 4 Wasserstoffatomen. Der variable Teil sind in beiden Gruppen Chlor-, Brom- und Jodatome. Die 6 folgenden

1) J. Errera, Acad. Roy. Belg. Bull. 1926, S. 327.

Schemata sollen die untersuchten Isomere wiedergeben. (X bedeutet das Halogenatom.)

Äthylenisomere:

cis-Stellung	asymmetr. Stellung	trans. Stellung
H H	H X	H X
C = C	C = C	C = C
X X	H X	X H

Benzolisomere:

Orthostellung	Metastellung	Parastellung
X	X	X
H X	H H	H H
H H	H X	H H
H	H	X

Die folgenden Tabellen geben unsere Meßergebnisse wieder.

Tabelle I enthält die D.K., Dichten und Schmelzpunkte der Benzolisomeren.

Tabelle II zeigt die Änderung der D.K. und der Dichten der in Benzol[1]) gelösten Benzol-

1) Die Frage, ob dem Benzol ein molekulares Moment zuzuschreiben sei, schien in negativem Sinne gelöst zu sein (siehe für Literatur O. Blüh, Physik. Zeitschr. 27, 266, 1926). Sie ist durch C. P. Smith (Journ. Americ.

isomere und die aus diesen Daten berechnete Polarisation. Aus den Werten der Polarisation in verdünnten Lösungen haben wir P_∞ extrapoliert.

Tabelle III gibt die verschiedenen Polarisationen (nach der Definition in der Einleitung) und die elektrischen Momente der Äthylen- und Benzolisomere[1]) wieder.

Seit Werner[2]) weiß man, daß die cis-Isomere des Äthylens in einer Reihe physikalisch-chemischer Eigenschaften den Ortho-Benzol-Derivaten gleichen, während die trans-Derivate den para-Derivaten ähneln.

Aus Tabelle III lassen sich für die Dihalogenderivate folgende Schlüsse ziehen:

1. Die trans- und para-Isomere besitzen kein elektrisches Moment[3]) (wenigstens keins mit unserer Methode nachweisbares), während die ortho- und cis-Derivate ein relativ großes aufweisen. Das Moment der meta- ist schwächer als das der ortho-Isomere. Die asymmetrische Äthylenform, bei der die 2 Chloratome an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind, und die eine sehr unbeständige Bindung darstellt, hat ein weniger großes Moment als die cis-Form.

2. In den beiden Isomerenreihen nimmt das elektrische Moment in der Reihenfolge: Chlor-, Brom-, Jodderivate ab, so wie es dem schwächer werdenden elektronegativen Charakter der Halogene entspricht. Das Molekularmoment der cis-Äthylene ist kleiner als das der entsprechenden ortho-Benzole.

3. Der Grad der Assoziation im reinen Lösungsmittel ist stark für die ortho- und cis-Derivate, schwächer für die meta- und asymmetrischen Formen und null oder nicht meßbar für die para-Derivate.

Chem. Soc. **114**, 432, 1925) wieder aufgeworfen worden, der dem Benzol ein Molekularmoment von der Größe $2 \cdot 10^{-19}$ gibt. In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben wir die Polarisation von Benzol und Cyklohexan in festem und flüssigem Zustand gemessen (Acad. Roy. Belg. Bull. 1926, S. 327). Beide Körper besitzen keine permanenten Dipole, aus Gründen, die wir in der Einleitung auseinandergesetzt haben. Für flüssiges Benzol z. B. beträgt bei 5,5° die D.K. 2,311 und die Polarisation 26,54; für festes Benzol von 5° steigt die D.K. auf 2,599 und die Polarisation auf 26,70. Da Polarisation und D.K. für den festen Körper größer sind als für die Flüssigkeit, schließen wir, daß Benzol keine permanenten Dipole besitzt. Vom theoretischen Standpunkt aus ist die Frage von R. Sänger (Physik. Zeitschr. **27**, 165, 1926) behandelt.

1) Weitere Angaben über die Äthylenisomere vgl. J. Errera u. M. Lepingle, Bull. Acad. Roy. Belg. 1925. S. 150 und J. Errera, Journ. d. Phys. **6**, 390, 1925.

2) A. Werner, Lehrb. d. Stereochemie, 1904; vgl. auch z. B. A. Langseth, Zeitschr. f. phys. Chem. **118**, 49, 1925.

3) Eine Prüfung der oben angegebenen Schemata läßt voraussehen, daß, wenn man den Wasserstoff- und Halogenatomen verschiedene Ladungen erteilt, dann die Schwerpunkte der Ladungen zusammenfallen und keine permanenten Dipole resultieren können.

4. Für die verschiedenen Benzolderivate in ortho- und meta-Stellung, sollte, wenn man annimmt, daß der Kern nicht deformiert ist, das Verhältnis der elektrischen Momente gleich sein. Wenn man nun berücksichtigt, daß die 2 Halogenatome in der Orthoform unter 60° und in der meta-Stellung unter 120° zueinander stehen, sollte dies Verhältnis $\sqrt{3} = 1,73$ betragen. Für die Dichlorbenzole finden wir das Verhältnis 1,65, für die Dibromverbindungen 1,43 und für die Dijodverbindungen 1,31. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß eine um so stärkere Deformation des Benzolkernes eintritt, je größer das Atomgewicht der Substituenten ist.

5. Man weiß aus früheren Arbeiten, daß die Elektronenpolarisation, also die Molekularrefraktion, größer ist für die trans-[1]) als für die cis-Derivate und größer für die para- als für die ortho-Derivate. Ebenso hat die Untersuchung der Ultraviolett-Absorptionsspektren[2]) eine stärkere Absorption für die trans- und para-, als für die cis- und ortho-Derivate ergeben. Die Polarisation und Absorption scheinen dann am stärksten zu sein, wenn, bei Frequenzen von der Größenordnung 10^{15}, wo die molekularen elektrischen Momente keine Rolle mehr spielen, die halogenen am weitesten voneinander entfernt liegen und sich so am wenigsten gegenseitig stören.

6. Die Konstitutionsformeln der Dihalogen-Äthylen-Derivate, die auf Grund rein chemischer Überlegungen aufgestellt sind, stehen noch bisweilen zur Diskussion. Die Messungen der Polarisation und der Ultraviolettabsorption bilden eine starke Stütze für ihre Richtigkeit.

7. Wenn auch die Konstitutionsformeln der Dihalogen-Benzol-Derivate als sicher gelten dürfen, so steht die Frage nach der Ladung der einzelnen Wasserstoff- und Halogenatome noch offen. Eine größere Anzahl von Autoren beschäftigen sich in der Polartheorie des Benzols mit der Frage und vermuten, daß die an die Kohlenstoffe gebundenen Radikale teils positive, teils negative Ladungen tragen[3]). Unsere experimentellen Resultate über die elektrischen

1) Vgl. unter anderen S. Smiles, The relations between chemical constitution and some physical properties, 1910. S. 304, wo die Messungen von Brühl aus dem Jahr 1896 referiert sind, ferner einen Vortrag von G. Chavanne, Revue gén. des sciences **35**, 333, 1924.

2) J. Errera u. V. Henri, C. R. Acad. Paris **180**, 2049, 1925; J. Errera, Journ. d. Phys. **7**, 215, 1926 für Äthylen-Dihalogen-Derivate; F.W. Klingstedt, C. R. Acad. Paris **175**, 1065, 1923 für die Dihalogen-Benzol-Derivate. Die Untersuchung der Benzolderivate in dampfförmigem Zustand ist im Gange.

3) Eine vollständige Diskussion des Problems der Polartheorie findet sich im Buche von Victor Henri, Structure des molécules. Paris, Hermann, 1925.

Momente scheinen uns mit diesen Hypothesen der Polartheorie nicht im Einklang zu stehen.

8. Zusammenfassend sehen wir also wieder, daß die D.K. eines Stoffes nicht so sehr von den aufbauenden Atomen abhängt wie in erster Linie von ihrer Stellung im Molekül. Diese Stellung verursacht die Verschiebungen der Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen.

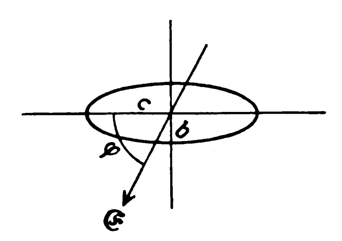
Brüssel, Technische Fakultät der Universität.

(Eingegangen 11. Oktober 1926.)

Über die Dielektrizitätskonstante der Stäbchensole.

Von J. J. Bikerman.

Zur Erklärung der hohen Dielektrizitätskonstanten der Stäbchensole nahmen Hrn. A. Szegvari und E. Wigner[1]) an, daß die gegen das kolloide Teilchen verschiebbare Ionenhülle eine starre „Scheide" bildet und daß die gegenseitige Verschiebung nur soweit erfolgt, bis die Anziehung des entblößten Teils des kolloiden Stäbchens und des herausragenden Teils der Hülle der trennenden Kraft des elektrischen Feldes gleich geworden ist. Die Hypothese,



deren Glaubwürdigkeit ich nicht zu besprechen gedenke (sie scheint mit der Existenz der Kataphorese unvereinbar zu sein), wurde aber nur für einen Grenzfall durchgerechnet, so daß die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur und der Feldstärke unberücksichtigt blieb. Man gewinnt einen Ausdruck für diese Abhängigkeit (sowie eine von der Szegvari-Wignerschen abweichende Formel für den Grenzfall), wenn man die Poissonsche Theorie der Induktion mit den statistischen Betrachtungen Langevins verknüpft.

Ein um die Achse a frei drehbares Rotationsellipsoid befindet sich im homogenen zur a senkrechten Felde $\mathfrak{E}$ (vgl. die obenstehende Figur). Bedeutet φ den Winkel zwischen $\mathfrak{E}$ und der c-Achse, so ist die Elektrisierung in der b- bzw. c-Richtung[2])

$$B = \frac{\varepsilon_0}{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon - \varepsilon_0} + M_0} \cdot \frac{\mathfrak{E}}{4\pi} \cdot \sin\varphi = \beta \cdot \mathfrak{E} \cdot \sin\varphi$$

$$C = \frac{\varepsilon_0}{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon - \varepsilon_0} + N_0} \cdot \frac{\mathfrak{E}}{4\pi} \cdot \cos\varphi = \gamma \cdot \mathfrak{E} \cdot \cos\varphi$$

(ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Mediums, ε die des Ellipsoids, M_0 und N_0 zwei nur vom Verhältnis der Halbachsen $b:c$ abhängige dimensionslose Zahlen).

Das induzierte Moment des Ellipsoids in der $\mathfrak{E}$-Richtung ist also, wenn mit v das Volumen des Ellipsoids bezeichnet wird,

$$\mathfrak{M} = v \cdot \mathfrak{E}(\gamma \cos^2\varphi + \beta \sin^2\varphi)$$
$$= v \cdot \mathfrak{E}[\beta + (\gamma - \beta)\cos^2\varphi].$$

Sei $c > b$. Dann ist das Drehmoment zu abnehmenden φ stets positiv. Es wird durch die Formel gegeben

$$\Theta = \frac{\mathfrak{E}^2}{2} \cdot v(\gamma - \beta)\sin 2\varphi.$$

Die potentielle Energie des Teilchens, dessen c-Achse mit $\mathfrak{E}$ den Winkel φ einschließt, ist

$$\frac{\mathfrak{E}^2}{2} \cdot v(\gamma - \beta)\sin^2\varphi.$$

Dann beträgt die Anzahl der Teilchen, für welche φ zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegt,

$$\text{const.}\, e^{-\frac{\mathfrak{E}^2}{2kT}\cdot v(\gamma-\beta)\sin^2\varphi} \cdot 2\pi \sin\varphi\, d\varphi$$

oder kürzer

$$\text{const.}\, e^{-p\sin^2\varphi} \cdot 2\pi \sin\varphi\, d\varphi.$$

Das mittlere Moment (in der $\mathfrak{E}$-Richtung) eines Ellipsoids ergibt sich also zu

$$\overline{m} = \frac{\text{const.} \int\limits_0^{\pi/2} e^{-p\cdot\sin^2\varphi} \cdot 2\pi \sin\varphi \cdot v \cdot \mathfrak{E}[(\gamma - \beta)\cos^2\varphi + \beta]\, d\varphi}{\text{const.} \int\limits_0^{\pi/2} e^{-p\cdot\sin^2\varphi} \cdot 2\pi \sin\varphi\, d\varphi}$$

1) Kolloid-Zeitschr. 33, 218, 1923.
2) Maxwell, Treatise, deutsche Ausg. 1883, § 438; Cohn, Das elektromagnet. Feld. L. 1900, S. 94ff.

oder nach der Kürzung

$$\overline{m} = v \cdot \beta \cdot \mathfrak{E} + v(\gamma - \beta)\mathfrak{E} \cdot \frac{\int\limits_0^{\pi/2} e^{p\cdot\cos^2\varphi} \cdot \cos^2\varphi \cdot \sin\varphi\, d\varphi}{\int\limits_0^{\pi/2} e^{p\cdot\cos^2\varphi} \cdot \sin\varphi\, d\varphi}$$

und nach der Integration

$$\overline{m} = v \cdot \beta \cdot \mathfrak{E} + v(\gamma - \beta)\mathfrak{E}\left[\frac{e^p}{2\sqrt{p}\int\limits_0^{\sqrt{p}} e^{x^2} dx} - \frac{1}{2p}\right]. \tag{1}$$

Für kleine p-Werte gilt die Reihenentwicklung

$$\overline{m} = v \cdot \beta \cdot \mathfrak{E} + v(\gamma - \beta)\mathfrak{E}\left(\frac{1}{3} + \frac{4}{45}p + \frac{8}{945}p^2 - \frac{16}{14175}p^3 - \cdots\right), \tag{2}$$

die bei $p = 0$

$$\overline{m} = \frac{1}{3} v\mathfrak{E}(2\beta + \gamma)$$

ergibt. Für große Werte von p ist

$$\left.\begin{aligned} \overline{m} &= v \cdot \beta \cdot \mathfrak{E} \\ &+ v(\gamma - \beta)\mathfrak{E}\left(1 - \frac{1}{p} - \frac{1}{2p^2} - \frac{5}{4p^3} - \cdots\right) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

was für $p = \infty$ $\overline{m} = v \cdot \gamma \cdot \mathfrak{E}$ liefert.

Bei Teilchen von molekularen Dimensionen könnte man sich fast immer mit der ersten Annäherung begnügen, wie es der Fall ist in der Theorie der molekularen (magnetischen oder elektrischen) Dipole von Langevin und Debye. Bei Solen kommt man mit der ersten Annäherung aus, nur wenn es sich um sehr kleine oder fast kugelförmige Teilchen oder Teilchen, deren Dielektrizitätskonstante der des Mediums nahe ist, um schwache Felder und hohe Temperaturen handelt.

Zur zahlenmäßigen Auswertung von p sei angenommen, daß die Halbachse c groß gegen b ist. Dann ist

$$\left.\begin{aligned} \beta &= \frac{\varepsilon_0}{4\pi\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon - \varepsilon_0} + \frac{1}{2}\right)} \\ \gamma &= \frac{\varepsilon_0}{4\pi\left[\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon - \varepsilon_0} + \frac{b^2}{c^2}\left(\ln\frac{2c}{b} - 1\right)\right]} \end{aligned}\right\}. \tag{4}$$

Ist $\gamma = \infty$ oder ist eine Bewegung der Ladungen längs der Ellipsoidoberfläche möglich, was für kolloide Teilchen wahrscheinlich angenähert zutrifft, so ist

$$\beta = \frac{\varepsilon_0}{2\pi}, \quad \gamma = \frac{\varepsilon_0}{4\pi\frac{b^2}{c^2}\left(\ln\frac{2c}{b} - 1\right)}. \tag{5}$$

Bei sehr großem Verhältnis c/b nimmt also die Differenz $(\gamma - \beta)$ mit seinem Quadrate zu. Bei $\varepsilon_0 = 80$, $c/b = 10$ ist $\beta = 13$, $\gamma = 325$. Bei $v = 10^{-14}$ und $T = 300^0$ beträgt dann p $40\mathfrak{E}^2$, bei $v = 10^{-17}$ und $T = 300$ ist $p = 0{,}04\mathfrak{E}^2$. Im letzteren Fall könnte man bei einem Potentialgefälle von z. B. 300 Volt/cm ($\mathfrak{E} = 1$) die lineare Abhängigkeit zwischen $\overline{m}$ und p annehmen; die bei der Berechnung der Dielektrizitätskonstanten ausschlaggebende Größe $\frac{\overline{m}}{v\mathfrak{E}}$, die wir mit M bezeichnen, würde dann die Form $M = 117 + 9p$ haben.

Ist z. B. $\varepsilon = 10$, $\varepsilon_0 = 80$, $c/b = 10$, so ergibt sich β zu -10, γ zu -6. Bei $T = 300^0$ $\mathfrak{E} = 1$ findet man bei $v = 10^{-17}$ $p = 10^{-8}$, bei $v = 10^{-14}$ $p = 1$; im letzteren Falle ist $M = -9 + 0{,}35p$.

Um von den Größen M zu den Dielektrizitätskonstanten zu gelangen, benutzen wir die Formel

$$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}(1 - \alpha) + M\alpha$$

(ε_m = die Dielektrizitätskonstante des Gemisches, α = die Volumkonzentration der dispersen Phase), die aus der „Diskontinuumstheorie" der Dielektrizitätskonstanten folgt (in Gegensatz zu der Kontinuumstheorie O. Wieners[1]). ε_m einer 0,01 proz. (Volumprozente!) Lösung ist, wenn $\varepsilon_0 = 80$ und

$M = 1$ $\quad\varepsilon_m = 80.$

$M = 200$ $\quad\varepsilon_m = 178.$

Man erhält also unter vernünftigen Annahmen Dielektrizitätskonstanten von der von Herrn Errera[2]) beobachteten Größenordnung. Ein ge-

1) Abh. d. math.-phys. Klasse der Kgl. Sächs. Ges. der Wiss. 32, Nr. 6, 1912

2) Kolloid. Zeitschr. 32, 157, 1923.

nauerer Vergleich mit Erreras Angaben ist aber unmöglich, vor allem, weil man nicht weiß, in welchem Teil der $\overline{m}-p$-Kurve sich das jeweils gemessene System befindet.

Die Messungen Erreras können vielleicht nur eine — und zwar die am wenigsten charakteristische — Folgerung der Theorie: die Konzentrationsabhängigkeit von M in einem bescheidenen Umfange, bestätigen. So war M in einer 0,018 proz. V_2O_5-Lösung 16, in einer 0,036 proz. 17 (in willkürlichen Einheiten). Damit hört freilich die Übereinstimmung auf, weil M in einer 0,072 proz. Lösung gleich ca. 12 gefunden wurde. Hier tut sich wohl die gegenseitige Beeinflussung der Teilchen kund.

Qualitativ steht im Einklang mit den Forderungen der Theorie die Zunahme der Dielektrizitätskonstante

1. mit der Zeit, weil c/b der V_2O_5-Teilchen, wie anderweitig bekannt ist, mit der Zeit wächst,

2. mit der Temperatur: Bei kleineren p und unter Voraussetzung, daß $\varepsilon = \infty$ (sonst muß die unbekannte Temperaturabhängigkeit von ε berücksichtigt werden), verlangt die Theorie, daß M mit steigender Temperatur rascher abnimmt, als ε_0 (vgl. Gleichungen (2) und (5)]. Das ist auch nach Errera (l. c., Tabelle Vd) der Fall, — es war z. B. bei 20⁰ $M = 51$, $\varepsilon_0 = 81$, bei 70⁰ $M = 25$, $\varepsilon_0 = 62{,}2$ — wenn man die Dichte des Sols der Dichte des Wassers bei derselben Temperatur gleichsetzt; ich vermag aber den in dieser Annahme steckenden Fehler nicht abzuschätzen,

3. mit der Feldstärke, statt deren Errera freilich nur die Stromstärke angibt.

Hoffentlich werden die neueren Messungen eine genauere Prüfung der Theorie ermöglichen. Sie werden sich erstrecken müssen auch auf die Gestalt und das Volumen der Teilchen und auf die Dichten der Sole. Sehr erwünscht wäre auch eine Untersuchung im statischen Feld, die vielleicht mit nicht-wässerigen Solen, deren Leitvermögen ja viel geringer ist, glücken könnte.

Zusammenfassung. Es wird die Orientierung von Ellipsoiden im elektrischen homogenen Feld statistisch erfaßt und das Resultat auf das Verhalten kolloider Stäbchensole übertragen. Die sich daraus für die Dielektrizitätskonstanten der Sole ergebenden Schlüsse können, da es an experimentellem Material mangelt, nur in geringem Umfange geprüft werden.

Berlin W 10, Hoffmann-Haus.

(Eingegangen 21. Oktober 1926.)

Über eine Umformung der theoretischen chemischen Konstanten.

Von E. Wertheimer.

Vor einiger Zeit ist von K. F. Herzfeld eine einfache Ableitung der theoretischen chemischen Konstanten gegeben[1]). Es wird nachgewiesen, daß sich die Teilchenzahl pro Volumeneinheit für ein ideales einatomiges Gas bei Koexistenz mit einer festen Phase bei hinreichend tiefen Temperaturen durch die Gleichung

$$n = \frac{N}{V} = \left\{\frac{2\pi mkT}{h^2}\right\}^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}} \tag{1}$$

darstellen läßt. Durch Verbindung mit der Gasgleichung

$$p = \frac{RT}{V} = \frac{nRT}{N} = nkT \tag{2}$$

gelangt man dann unmittelbar zu der bekannten Dampfdruckformel, welche die chemische Konstante enthält.

Es ist nun an der betreffenden Ableitung auffallend, daß die Konstante (h) der Gleichung (1), wie der Verfasser ausdrücklich hervorhebt, „aus den Eigenschaften des festen Körpers stammt und mit dem Gas nichts zu tun hat"[2]). Denn im Gegensatz hierzu erhält bekanntlich Planck in seiner Strahlungstheorie die gleiche Dampfdruckformel unter der Annahme, daß die Konstante (h) die quantentheoretische Bindung des Gases bestimmt und mit der festen Phase nicht zusammenhängt[3]). Beide Anschauungen lassen sich, wie im folgenden gezeigt werden soll, vereinen, wenn man die Annahme macht, daß die betrachtete einatomige Substanz aus Bohrschen Atomen besteht, so daß die Bohrschen Gesetze über die Struktur der Materie in Anwendung gebracht werden können.

Prüfen wir zunächst, ob sich die Konsequenzen dieser Annahme übersehen lassen, wenn man nach dem Vorbild von Planck den gasförmigen Zustand ins Auge faßt! Man kann behaupten, daß sich alle Atome dauernd im stabilsten Zustand befinden müssen, d. h. Quantensprünge gemäß der zweiten Bohrschen Quantenbedingung nicht vorkommen. Denn sonst würde mit steigender Temperatur eine Vergrößerung der intramolekularen Energie eintreten, während die spezifische Wärme der einatomigen Gase

$$Mc_v = \tfrac{3}{2} R \text{ cal.}$$

1) Physik. Zeitschr. 22, 190, 1921.

2) Tatsächlich wird für das Gas nur die klassische Theorie benutzt.

3) Wärmestrahlung, 5. Aufl., § 179, S. 201 u. § 187.

nur gerade zur Vergrößerung der translatorischen Energie ausreicht. Aber hiermit ist nicht viel gewonnen. Es scheint nicht möglich zu sein, mit Sicherheit die grundlegende Frage zu lösen, ob sich das durch das Auftreten der Konstanten (h) angezeigte Quantengesetz in dem Vielkörpersystem der N-Atome oder in dem Mikrokosmos, den ein jedes Atom bildet, oder in der Wechselwirkung zwischen Vielkörpersystem und Mikrokosmos abspielt.

Diese Schwierigkeit verschwindet, wenn man entsprechend der Herzfeldschen Betrachtungsweise sich mit der festen Phase beschäftigt. Es scheiden dann zwei der beregten Möglichkeiten aus, und es kommt nur ein Quantengesetz des Mikrokosmos in Betracht. Denn die Gleichung (1) wird unter der Voraussetzung abgeleitet, daß „die spezifische Wärme der festen Substanz praktisch null geworden ist und alle Atome die kleinstmögliche Energie besitzen". Dies bedeutet, daß die Atome keine merklichen Temperaturschwingungen ausführen, sondern ebenso wie im Grenzfall des absoluten Nullpunkts gleichmäßig über den von der Substanz erfüllten Raum verteilt in Ruhe verharren[1]). Es finden lediglich die Bohrschen intramolekularen Bewegungen statt. Wählt man nach dem Vorbild von O. Stern das einfachste Atommodell, in unserem Fall ein aus Kern und Elektron bestehendes Zweikörpersystem, so sind die betreffenden Bewegungen für den hier in Betracht kommenden ersten Bohrschen Kreis festgelegt durch die Gleichung[1]):

$$h = 2\pi \cdot \frac{M' \cdot m'}{M' + m'} (a + A)^2 \omega, \tag{3}$$

womit die Bedeutung der Konstanten (h) für den vorliegenden Fall ermittelt ist. Da die Gleichung (3) für die feste und für die gasförmige Substanz gilt, ist es sowohl möglich zu sagen, daß die Größe (h) aus der einen, als auch, daß sie aus der anderen Phase stammt. Die von Planck und Herzfeld gegebenen Erklärungen sind demnach miteinander vereinbar.

Wir wollen nun die Gleichung (3) mit der Gleichung (1) verbinden. Indem man beachtet, daß

$$m = M' + m',$$

erhält man zunächst

$$n = \frac{N}{V} = \left[\frac{RT}{4\pi \cdot \frac{M'}{M' + m'} \cdot \frac{m'}{M' + m'} \cdot (a + A)^2 \cdot N \cdot \frac{h\omega}{4\pi}}\right]^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}, \tag{4}$$

wo nunmehr noch der Nenner des Klammergliedes umzuformen ist. Zu diesem Zweck seien die hierfür in Betracht kommenden Größen zusammengestellt:

Die Größe

$$W = N \frac{h\omega}{4\pi} = -E_0 \tag{5}$$

ist die Rotationsenergie des Zweikörpersystems, welche mit der Gesamtenergie E_0, wie sie z. B. für die Berechnung der Wärmetönung chemischer Prozesse in Betracht kommt, bis auf das Vorzeichen identisch ist. Sie zerfällt in die Rotationsenergie des Kerns

$$W_1 = \frac{m'}{M' + m'} \cdot N \cdot \frac{h\omega}{4\pi} \tag{5a}$$

und die des Elektrons

$$W_2 = \frac{M'}{M' + m'} \cdot N \cdot \frac{h\omega}{4\pi}. \tag{5b}$$

Analog zerfällt der Zentralabstand $(a + A)$ von Kern und Elektron durch den Schwerpunkt des Zweikörpersystems in zwei Teile

$$A = \frac{m'}{M' + m'} \cdot (a + A) \tag{6a}$$

und

$$a = \frac{M'}{M' + m'} \cdot (a + A). \tag{6b}$$

Diese fünf verschiedenen Größen können bei der Umformung der Gleichung (4) eine Rolle spielen.

Wir machen nun von einer weiteren Betrachtung von K. F. Herzfeld Gebrauch[2]). Es wird darin gezeigt, daß für das mittlere Raumvolumen der gasförmigen Phase (Index g) und der festen Phase (Index f) die Gleichung

$$V_g = \frac{V_f}{e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}} \tag{7}$$

gelten würde, wenn das mittlere Volumen des Impulsraumes in den beiden Phasen gleich wäre. Setzt man gemäß den Gleichungen (4) und (7)

1) Die tatsächlich vorhandenen Temperaturschwingungen der festen Substanz werden in der Dampfdruckformel bekanntlich durch hinzutretende Integralglieder, welche c_p enthalten, dargestellt. Vgl. etwa Zeitschr. f. phys. Chemie **104**, 216, 1923.

1) Bezeichnungen und Formeln nach A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, I. Aufl., S. 252. Auf dem ersten Kreis besitzt das System die verlangte kleinstmögliche Energie.

2) Physik. Zeitschr. **23**, 97, 1922. Vgl. auch die Barometerformel. ebenda, **22**, 187, 1921.

$$\left\{\frac{RT}{4\pi\cdot\frac{M'}{M'+m'}\cdot\frac{m'}{M'+m'}\cdot(a+A)^2\cdot N\cdot\frac{h\omega}{4\pi}}\right\}^{\frac{3}{2}}=\frac{N}{V_f}\cdot F(T), \tag{8}$$

so stellt die Funktion (F) die durch die Verschiedenheit des mittleren Volumens des Impulsraums der beiden Phasen entstehende Wirkung dar. Man kann sie dadurch ermitteln, daß man das Atomvolumen (V_f) oder besser das Volumen, welches ein einzelnes Atom im Grenzfall des absoluten Nullpunkts beansprucht, d. i. die Größe $\left(\frac{V_f}{N}\right)$ aus dem Nenner des Klammergliedes ausscheidet.

Diese Aufgabe läßt sich allerdings nicht generell exakt lösen. Die Größe $\left(\frac{V_f}{N}\right)$ wird offenbar davon abhängen, was für ein Raumgitter man der betrachteten Substanz zuerkennt. Aber man kann doch zu einigen bemerkenswerten Resultaten gelangen.

Eine Berechnung der Energien (W, W_1 und W_2) der Gleichungen (5), (5a) und (5b) zeigt, daß die Rotationen des Elektrons (W_2) auch im festen Zustand vorhanden sein müssen[1]). Hierzu wird für jedes Atom ein Zylinder von der Grundfläche (πa^2) und der Höhe des Durchmessers des Zentralkörpers benötigt. Da der Schwerpunkt des Zweikörpersystems bei relativ großem M' innerhalb des Zentralkörpers (M') liegen kann, kommt die Größe

$$A=\frac{m'}{M'+m'}(a+A)$$

nicht als Linearausdehnung für die Konstruktion des Volumens eines Atoms in Betracht. Hieraus folgt zunächst, daß der Ausdruck

$$\frac{m'}{M'+m'}$$

in der Gleichung (8) gemäß der Gleichung (5a) zu dem Energieausdruck gehört, und die Gleichung (8) nimmt die folgende Form an:

$$F(T)=\frac{V_f}{N}\cdot\left(\frac{RT}{W_1}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\left\{\frac{1}{4\pi\cdot a\cdot(a+A)}\right\}^{\frac{3}{2}}. \tag{8a}$$

Bezüglich des Volumens eines Atoms kann man ferner sagen, daß bei unmagnetischen Substanzen keine Richtung im Raum bevorzugt sein darf. Dann bedarf man für ein jedes Atom anstatt des oben definierten Zylinders einer Kugel vom Inhalt $(\frac{4}{3}\pi a^3)$. Konstruiert man das Raumgitter in der Weise, daß die Entfernung der benachbarten Schwerpunkte voneinander $(2a)$ beträgt, so ist ein noch größerer Raum, nämlich ein Würfel

$$\frac{V_f}{N}=(2a)^3=(4a^2)^{\frac{3}{2}}$$

erforderlich. Da die Größen (a und $a+A$) sich nur um den Bruchteil eines Prozentes unterscheiden, also praktisch identisch sind, schreibt sich alsdann die Gleichung (8a)

$$F(T)=\left(\frac{RT}{W_1}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{\frac{V_f}{N}}{\pi^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{V_f}{N}}, \tag{8b}$$

wo lediglich der Faktor $(\pi^{\frac{3}{2}})$ noch der Aufklärung bedarf. Ob er zur Klammer (zur Größe W_1) gehört oder durch ähnliche Überlegungen, wie sie in der van der Waalsschen Theorie bezüglich der Größe (b) angestellt werden[1]), zu erklären ist, muß eine offene Frage bleiben.

Indem man nunmehr die Gleichungen (4), (8) und (8b) miteinander verbindet, erhält man

$$n=\frac{N}{V_g}=\frac{N}{\pi^{\frac{3}{2}}}\cdot\left(\frac{RT}{W_1}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}}{V_f} \tag{9}$$

und mit Berücksichtigung der Gleichung (2) die Dampfdruckformel

$$p=\frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}}\cdot\left(\frac{RT}{W_1}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}}{V_f}\cdot RT, \tag{10}$$

welche ebenso wie die Gasgleichung jetzt nur noch Energiegrößen enthält.

Es sei noch gestattet, auf folgendes hinzuweisen:

Durch die Festsetzung, daß das einatomige ideale Gas nicht etwa aus Massenpunkten im Sinne der klassischen kinetischen Theorie (Billardkugeln), sondern aus Bohrschen Atomen bestehen soll, wird sowohl über die Energiekonstante als auch über die Entropiekonstante verfügt. Denn zur translatorischen Energie $(\frac{3}{2}RT)$ tritt, je nachdem, ob man nach der kinetischen Energie oder nach der Gesamtenergie des Gases fragt, der positive oder der negative Wert der Gleichung (5) hinzu. Ferner

1) Sie sind z. B. beim H-Atom von der Größenordnung 300000 cal pro Grammatom. Dagegen beträgt W_1 nur 167 cal. Es ist a priori möglich, daß diese Rotationen (W_1) in festem Zustand nicht vorhanden sind, einen Teil der Verdampfungswärme bilden und sich erst beim Übergang in den gasförmigen Zustand ausbilden. Dies kann aber nicht für W_2 gelten.

1) Vgl. J. P. Kuenen, Zustandsgleichungen, S. 17 u. a. a. O.

ergibt sich aus der Gleichung (3) die für die Entropiekonstante erforderliche Größe (h). Um diese beiden Konstanten im vorliegenden Fall zu erhalten, hat man demnach keine quantentheoretischen Annahmen, welche über die Gleichung (3) hinausgehen, nötig. Wegen der noch in allen Fällen zu berücksichtigenden Strahlungsenergie sei auf zwei frühere Arbeiten des Verfassers hingewiesen[1]).

Es sei noch bemerkt, daß sich das für die Bycksche Quantentheorie der übereinstimmenden Zustände charakteristische „reduzierte Wirkungsquantum"[2])

$$w = \frac{h}{m^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{v_{kr}}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot (kT_{kr})^{\frac{1}{2}}}$$

durch eine analoge Umformung auf die Form

$$w = \text{konst.} \left(\frac{W_1}{RT_{kr}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

bringen läßt.

1) Zeitschr. f. Phys. **32**, 596, 1925, ebenda **38**, 675, 1926, speziell § 8.
2) Ann. d. Phys. **66**, 168, 1921. Der Index (kr) bezeichnet die kritischen Größen.

(Eingegangen 18. Oktober 1926.)

Beobachtungen über anomale Osmose durch Kollodiummembranen[1]).

Von P. J. Jurišić.

J. Loeb[2]) hat sich in einer Reihe interessanter Untersuchungen mit Erscheinungen der anomalen Osmose durch Kollodiummembranen beschäftigt. Wenn man nämlich Kollodiumbeutel von der Form und Größe eines ca. 50 ccm fassenden Erlenmeyerkolbens mit Salzlösungen füllt, mit einem Stöpsel, durch welchen ein Glassteigrohr geht, schließt und in destilliertes Wasser eintaucht, so beobachtet man, daß die in einer bestimmten Zeit überführte Flüssigkeitsmenge im Steigrohr keinesfalls eine Funktion der Salzkonzentration im Kollodiumbeutel ist, wie nach osmotischen Gesetzen zu erwarten wäre. Loeb fand z. B. bei Verwendung von Kalium- oder Natriumferrocyanid, Natriumsulfat und Natriumchlorid als Innenlösung im Kollodiumbeutel, daß die in einer bestimmten Zeit erreichte Steighöhe mit wachsender Konzentration der Innenlösung einem Maximum zustrebt, welches ungefähr zwischen Konzentrationen von $m/256$ und $m/512$ liegt. Bei weiteren Steigerungen der Konzentration werden die erreichten Steighöhen kleiner, um dann von Konzentrationen, die um $m/32$ gelegen sind, wieder endgültig zu steigen. Wenn man dagegen als Innenlösung Salzkonzentrationen mit mehrwertigem Kation verwendet, wie z. B. $MgCl_2$, so kommen die erwähnten Erscheinungen innerhalb des erwähnten Konzentrationsbereiches bis ca. $m/32$ nicht zum Ausdruck.

Dieses Anwachsen bzw. das Abnehmen der überführten Flüssigkeitsmenge bis zum endgültigen Steigen der Flüssigkeitssäule von einer Konzentration von ca. $m/32$ aufwärts, ist in bezug auf die osmotischen Erscheinungen anomal, indem in diesem Konzentrationsbereiche bei der Flüssigkeitsüberführung hauptsächlich elektrische Kräfte im Spiele sind. Kollodium gehört nämlich in jene Gruppe von Stoffen, die in Berührung mit Lösungen verschiedener Elektrolyte stets ihre negative elektrische Ladung behalten. Selbst in HCl und $AlCl_3$ wird Kollodium — wie Gyemant[1]) zeigen konnte — bloß nahezu entladen. Diese Ladung wird als eine Folge der vorwiegenden Adsorption von Anionen der Elektrolyte gedeutet und steigt ungefähr mit der elektrochemischen Wertigkeit dieser Ionen. Auf diese Weise wird zwischen dem Adsorbens und der betreffenden Elektrolytlösung ein Grenzpotentialsprung hergestellt. (Freundlich[2]). Perrin[3]) dagegen ging von der Annahme aus, daß die Aufladung von Membranen durch verschiedene Adsorption von H bzw. OH bedingt ist. Membranen aus Zellulose, Agar und Kollodium erhalten deswegen ihre negative Ladung, weil sie nur OH adsorbieren können.

Wie bei anderen elektrokinetischen Erscheinungen kommt auch im Gebiete der anomalen Osmose die Wertigkeit der Ionen zum Ausdruck. Es hat sich gezeigt, daß die erwähnten Steighöhen im Bereiche der anomalen Osmose auch dann große Verschiedenheit aufweisen, wenn man als Innenlösung Lösungen von Elektrolyten verwendet, deren Ionenwertigkeit verschieden ist, die aber untereinander osmotisch gleichwertig sind, d. h. den gleichen Siedepunkt bzw. Gefrierpunkt haben. Daß aber diese Erscheinungen keineswegs bloß durch die elektrochemische Wertigkeit der Ionen eindeutig bestimmt sind, folgt auch daraus, daß sich H und OH wie mehrwertige Kationen bzw. Anionen verhalten.

1) Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Stipendiums der Rockefellerstiftung ausgeführt. Ich spreche dafür auch an dieser Stelle der Rockefellerstiftung meinen innigsten Dank aus.
2) J. Loeb, Journ. Gen. Phys., 1919, 1920.

1) A. Gyemant, Kolloid-Zeitschr. **28**, 1921.
2) H. Freundlich, zit. n. Höber: Phys. Chemie d. Zelle . . ., 1922, S. 190.
3) J. Perrin, Journ. Chim. Phys. **2** und **3**.

Zur Erklärung der erwähnten Erscheinungen an den Kollodiummembranen wird folgendes geltend gemacht: Durch die vorwiegende Adsorption von Anionen erhält die Kollodiummembran ihre negative Ladung. Die Wassersäule in den Membranporen wird dagegen positiv geladen. Wenn man die Loebschen Kurven über anomale Osmose betrachtet, so scheint es, als ob die Ionen in der Lösung anziehend bzw. abstoßend auf die Wassersäule, ungefähr entsprechend ihrer Wertigkeit, wirken. Das Kleinerwerden der in einer bestimmten Zeit erreichten Steighöhen von Konzentrationen zwischen $m/256$ und $m/512$ wird nun damit erklärt, daß durch den immer größer werdenden elektrostatischen Zug auf die Kationen die negative Membranaufladung verkleinert wird. Von Konzentrationen von $m/32$ aufwärts sollten diese Erscheinungen in das Gebiet des normalen osmotischen Druckes gehören. Was nun weitere Momente bezüglich einer Erklärung der anomal osmotischen Erscheinungen anbelangt, so wurde schon von Th. Graham[1]) der Gedanke geäußert, daß es sich dabei um elektroosmotische Vorgänge handelt. Die treibende Kraft sollte das Potentialgefälle auf den beiden Flächen der Membran sein. Freundlich aber hob hervor, daß das Potentialgefälle allein für die Erklärung dieser Erscheinungen nicht genügen kann. Da aber die Masse der Porenwand der Kollodiummembran kein völliger Isolator ist, „können sich also Lokalströme ausbilden, die in der einen Richtung durch die Poren der Membran, in der anderen durch die Wand fließen, und diese Lokalströme können eine elektroosmotische Überführung der Flüssigkeit bewirken". (Freundlich, Kapillarchemie, 1923, S. 365.)

Über weitere Momente bezüglich der Erklärung der anomalen Osmose vgl. Höber, Physik. Chemie, 1922, S. 206—207 bzw. Freundlich, Kapillarchemie, 1923, S. 367—369.

Preuner[2]) hat bei seinen Untersuchungen über anomale Osmose durch Kollodiummembranen die Angaben Loebs bezüglich der Lage des Maximums bzw. Minimums vor dem endgültigen Steigen der Flüssigkeitssäule mit wachsender Konzentration bestätigen können. Er führt diese Erscheinungen auf Diffusionspotentialdifferenzen beiderseits der Kollodiummembran zurück. Seine Messungen, die er mit der Kompensationsmethode ausgeführt hat, zeigten einen Parallelismus zwischen der erreichten Steighöhe im anomalen osmotischen Konzentrationsbereich und der Höhe des Diffusionspotentials. Für den normalen Verlauf dieser Erscheinungen betrachtet Preuner als eine wichtige Vorbedingung, daß jede Erschütterung der Flüssigkeiten vermieden wird.

1) Th. Graham, zit. n. Freundlich, Kapillarchemie, 1923, S. 365.

2) A. Preuner, Zeitschr. f. Elektrotechnik, Bd. 29.

Meine Mitteilung verfolgt den Zweck zu zeigen, daß anomale osmotische Erscheinungen keinesfalls eine allgemeine Charakteristik von Kollodiummembranen sind, mindestens in jener Fassung nicht, die diesen Erscheinungen von Loeb und Preuner gegeben wurde, und daß hier Faktoren mitspielen, die noch zu berücksichtigen wären.

Methodik.

Ich arbeitete bei meinen Versuchen mit Kollodiumhülsen, die ich in Anlehnung an Sörensen[1]) mittels eines Reagenzrohres von ca. 2 cm Durchmesser hergestellt habe. Das Reagenzrohr, welches am Boden ein Loch hat, wurde in 10 Proz. Kollodiumlösung [Zelloidin (Schering) gelöst Alkohol : Äther = 1 : 1] 2- bis 3 mal eingetaucht. Nach dem Abtropfen des überflüssigen Kollodiums wurde das Reagenzrohr in horizontaler Lage 10 Min. lang mit der Hand gedreht und weitere 15 Min. getrocknet. Dann wurde das Reagenzrohr mit Wasser gefüllt und für etwa 30 Min. in ein Becherglas mit destilliertem Wasser eingetaucht. Vor dem Abziehen der Kollodiumhülse muß der Kollodiumpfropf im Reagenzrohr abgetrennt und ein kreisrunder Schnitt im oberen Teile der Hülse gemacht werden. Ebenso wird das Reagenzrohr mit Wasser gefüllt. Das Abziehen selbst geschieht sehr leicht, vorausgesetzt natürlich, daß die Außenseite des Reagenzrohres mit Kaliumbichromatschwefelsäure oder Seifenwasser gründlich gereinigt wurde. Die so hergestellten Hülsen waren vollkommen durchsichtig. Eine Vorbedingung dafür ist, daß der Äther vor dem Eintauchen des Reagenzrohres in Wasser aus der Hülse verdampft war. Sonst bekommen die Hülsen weiße Flecke. Jede Hülse wurde dann 24 Std. in mehrmals gewechseltem destilliertem Wasser gewässert. Die Hülsen wurden dann auf ein Osmometer mit kapillarem Steigrohr montiert und mit einem Gummiring wasserdicht befestigt (siehe Fig. 1). Inhalt der Hülsen ca. 50 ccm. Die zu untersuchende Lösung wurde durch den Seitentrichter eingegossen. Nach jeder Messung wurde die Kollodiumhülse mit destilliertem Wasser gründlich abgespült, mit Filtrierpapier abgetupft und das Steigrohr gut getrocknet. Bei meinen Versuchen verwendete ich Na_2SO_4 reinst, getrocknet Merck. Ich be-

1) E. v. Hammarsten, Biochemische Zeitschr., Bd. 140.



stimmte mit dem Chronometer die Zeit, welche die Flüssigkeitssäule brauchte, um 20, 40 und 50 cm zu durchlaufen. Als Außenflüssigkeit diente destilliertes Wasser.

In einer großen Reihe von Messungen, wobei jede Erschütterung peinlichst vermieden

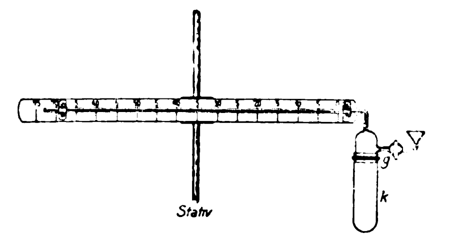


Fig. 1. Osmometer zur Messung der anomalen Osmose. G Gummiring; K Kollodiumhülse.

wurde, zeigte sich bei **keiner** Kollodiumhülse jene Regelmäßigkeit der von Loeb uud Preuner angeführten Erscheinungen innerhalb des anomalen osmotischen Konzentrationsbereiches. Wenn schon Anomalien bezüglich der Steighöhen vorkamen, so waren dieselben bei weitem nicht so ausgeprägt, wie in den Versuchen von Loeb und Preuner. Eine große Anzahl von

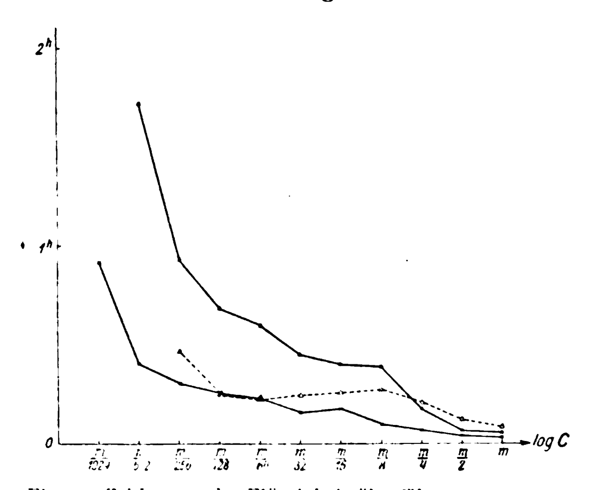


Fig. 2. Zeitkurven der Flüssigkeitsüberführung: × 20 cm; △, ▲ 50 cm; × und ▲ dieselbe Kollodiumhülse.

Hülsen zeigte, ohne irgendwelche Anomalie, ein Größerwerden der Steighöhen mit der Steigerung der Salzkonzentration. Dieselbe Erscheinung zeigten auch die aus 10 proz. Eisessigkollodium hergestellten Kollodiumhülsen. Sie wurden zwecks gründlicher Entfernung der kapillaraktiven Essigsäure mehrere Tage im fließenden Brunnenwasser gewässert, bzw. nach dem Wässern mit schwacher Lauge, zwecks Neutralisation der etwa noch vorhandenen Essigsäure, behandelt und dann wiederum längere Zeit gewässert (Fig. 2).

Diese Kurven sind allerdings in bezug auf den osmotischen Druck anomal, aber in anderem Sinn. Wenn man nämlich diese Kurven mit denjenigen Kurven vergleicht, die man mit isotonischen[1]) Glukoselösungen erhält, so sieht man, daß weit über die Konzentration von $m/32$, wo nach Loeb der osmotische Druck zur Geltung kommen sollte, noch anomale osmotische Verhältnisse herrschen. Der ganze Kurvenverlauf zeigt weit höhere osmotische Werte, als dies den betreffenden Konzentrationen im Vergleich mit isotonischen Glukoselösungen entsprechen

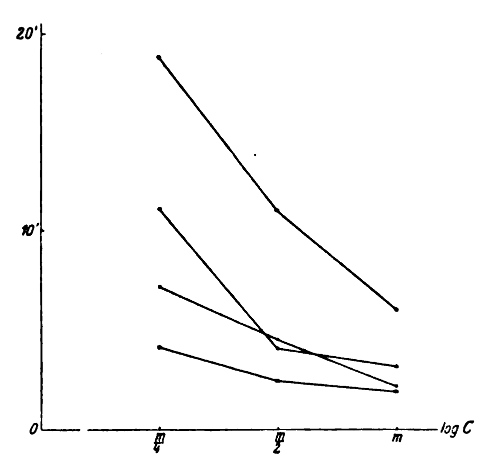


Fig. 3. Zeitkurven der Flüssigkeitsüberführung; × 20 cm; ▲ 40 cm; isotonische Glukosekonzentrationen ● 20 cm; ○ 40 cm.

sollte. Die von Loeb und Preuner gefundenen Erscheinungen sind also für Kollodiummembranen von keiner allgemeinen Gültigkeit. Es müssen dabei noch Faktoren im Spiele sein. Ich denke etwa an die Porengröße des Kollodiums. Darüber sind aber die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Auch Bartell konnte mit seinen auf Quecksilber hergestellten Kollodiummembranen keine Ähnlichkeit mit den von Loeb und Preuner erhaltenen Kurven konstatieren (siehe Fig. 3).

Nun lag es nahe, die von Preuner gefundene Abhängigkeit des Kurvenlaufes von den erwähnten Potentialdifferenzen (PD) auch bei unserer Versuchsanordnung zu prüfen. Die Messungen der PD wurden ebenfalls wie von Preuner, mit der Kompensationsmethode ausgeführt. Als Elektroden dienten Kalomelelektroden mit gesättigter KCl-Lösung. Der Stöpsel in der Heberröhre war geschlossen. Die Ableitung geschah entweder direkt mit Kalomel-

1) Isotonische Glukosekonzentrationen wurden nach Daten in Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen . . ., 1916, S. 168 hergestellt.



elektroden — dann war der Seitentrichter des Osmometers geschlossen — oder mittels Agarröhrchen in der bei diesen Messungen üblichen Anordnung. Im letzten Falle war der Stöpsel des Seitentrichters offen. Als Nullinstrument diente ein sehr empfindliches Spiegelgalvanometer. Die Ableitung geschah aus dem Seitentrichter und der Außenflüssigkeit nahe am Rande des Becherglases. Das von mir verwendete destillierte Wasser als Außenflüssigkeit zeigte eine gute Leitfähigkeit. Auch bei unserer Versuchsanordnung zeigten die Kollodiumhülsen ein Maximum an PD bei einer Salzkonzentration, die von Hülse zu Hülse variiert. Die wässerige Salzlösung

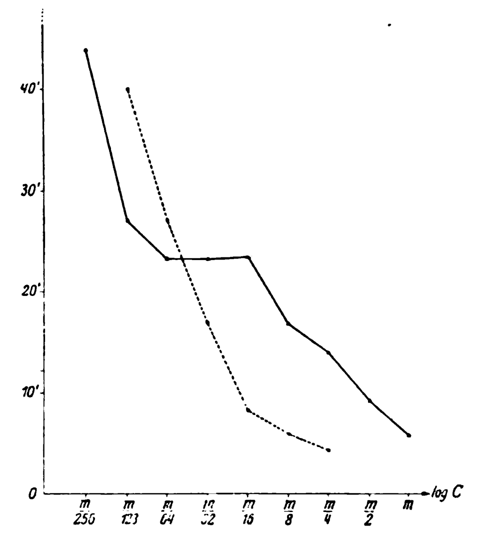


Fig. 4. Zeitkurven der Flüssigkeitsüberführung: ▲ 40 cm; ------ Na_2SO_4 gelöst in n/20 $NaOH$.

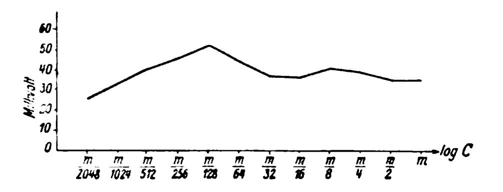


Fig. 5. Graphische Darstellung der EMK ad Fig. 4, Zeitkurve ▲.

in der Kollodiumhülse ist in bezug auf das Potentialgefälle der negative Pol. In keinem Versuche zeigte sich jener Parallelismus, wie ihn Preuner bei seinen Versuchen mit Kollodiumbeuteln gefunden hatte. Außerdem zeigen unsere Kollodiumhülsen weit höhere Potentialwerte als in der Preunerschen Versuchsanordnung. Selbstverständlich wurde auch bei Messungen von PD jede Erschütterung vermieden. PD wurden 30 Min. nach dem Eintauchen der Hülse in die Außenflüssigkeit gemessen. (Vgl. Fig. 4 und 5.)

Daß die abgeleiteten Potentialdifferenzen in keinem Verhältnis mit den erreichten Steighöhen stehen, geht aus unseren Säure- bzw. Lauge-Versuchen überaus deutlich hervor. Ich löste die betreffenden Salzmengen in n/20 HCl bzw. n/20 $NaOH$. Die Resultate sind aus Fig. 6 ersichtlich.



Fig. 6. Zeitkurven der Flüssigkeitsüberführung: △ 20 cm; ▲ 40 cm; Na_2SO_4 gelöst in n/20 $NaOH$ ○ 20 cm; ● 40 cm. Na_2SO_4 gelöst in n/20 HCl × 20 cm; ⊕ 40 cm.

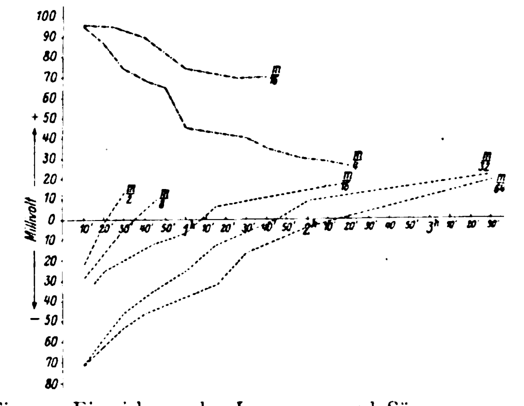


Fig. 7. Einwirkung der Lauge --- und Säure -.-.- auf die EMK.

Säure hemmt sofort die Geschwindigkeit der Wasserüberführung im Steigrohr. Lauge dagegen beschleunigt diese, aber bloß bis zu einer Konzentration von $m/32$ herab. Zwischen $m/32$ und $m/64$ fand ich bei allen in dieser Richtung gemachten Versuchen eine beträchliche Verlangsamung der Wasserüberführung im Steigrohr. Messen wir die betreffenden Potentialdifferenzen, so zeigt sich Folgendes: In Lauge ist die Richtung des Potentialgefälles entgegengesetzt jener in wässeriger Salzlösung, und dennoch finden wir, daß

die Geschwindigkeit der Wasserüberführung im Steigrohr bis $m/32$ herab größer ist. In Säure dagegen finden wir eine Verlangsamung bei der gleichen Richtung des Potentialgefälles wie in wässeriger Salzlösung. Wie nun weiter aus der Fig. 7 hervorgeht, ist die Höhe des Potentialwertes nicht konstant, sondern fällt mit zunehmender Zeitdauer. Bei Lauge fand ich je nach der Konzentration früher oder später eine Umkehrung der Richtung des Potentialgefälles.

Es obliegt mir nun noch die angenehme Pflicht, meinem Chef, Herrn Prof. Dr. M. Miculicich für seine überaus große Liberalität und sein Entgegenkommen bei meinen Untersuchungen, ebenso Herrn Prof. Dr. Boris Zarnik als Geschäftsführer des Rockefellerkomitees in Zagreb, auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen.

Zagreb, Institut für allgemeine experimentelle Pathologie, pathologische Physiologie und Pharmakologie der Universität.

(Eingegangen 13. Oktober 1926.)

Über die Anwendung von Spülelektroden zur elektrolytischen Reindarstellung von Wasserstoff.

Von Adolf Müller.

(Unter Mitwirkung von A. Sauerwald.)

In dieser Zeitschrift[1]) beschreibt Niese einen Apparat, der es ermöglichen soll, mittels Elektrolyse größere Mengen von sauerstofffreiem Wasserstoff darzustellen. Der Apparat arbeitet mit Nickelelektroden in 30 proz. Natronlauge derart, daß an einer im Nebenschluß geschalteten Hilfskathode Wasserstoff entwickelt wird, der den an der Anode abgeschiedenen Sauerstoff aus dem Elektrolyten herauswaschen und so seine Diffusion in den Kathodenraum verhindern soll. Dieses Prinzip wurde von Gaede[2]) angegeben. Wir finden, daß der nach Niese gewonnene Wasserstoff keineswegs sauerstoffrei ist.

Wir haben mit Hilfe der von Niese gemachten Angaben und an Hand der dort gegebenen Figur den Apparat möglichst genau nachgebildet[3]) und den Wasserstoff nach Normann[1]) mittels alkalischer Pyrogallollösung auf Sauerstoff geprüft. Die Versuchsanordnung war dabei die folgende. Zunächst wurde dafür gesorgt, daß im Apparat konstante Niveaudifferenz erhalten bleibe, damit nicht etwa durch Entweichen großer Gasblasen von überschüssigem Wasserstoff vom unteren Rande des Kathodenraumes her der Elektrolyt aufgewirbelt werde und dadurch Sauerstoff in den Kathodenraum gelange. Dies erreichten wir in der Weise, daß der aus dem Apparat strömende Wasserstoff erst in ein T-Stück gelangte, das durch den einen Schenkel mit zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen verbunden war, von denen die eine 50 proz. Kalilauge, die andere eine geeignete Menge Quecksilber enthielt. Der überschüssige Wasserstoff entweicht durch diese Waschflaschen und das Niveau im Elektrolysiergefäß bleibt fast konstant. Der aus dem zweiten Schenkel des T-Stückes strömende Wasserstoff wurde über eine 25 cm lange auf dunkle Rotglut erhitzte Spirale aus engmaschigem Kupferdrahtnetz geleitet und mit Chlorcalcium und festem Kali getrocknet. Hierauf gelangte der Wasserstoff in ein mit Pyrogallol beschicktes Kölbchen, das mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen zur Aufnahme der Ein- und Ableitungsröhren und des Tropftrichters mit ausgekochter Kalilauge (spez. Gew. 1,05), verschlossen war. Das Ableitungsrohr war mit einer mit Kalilauge beschickten Waschflasche zwecks Luftabschluß verbunden. Nach 15 stündigem Durchleiten von Wasserstoff (etwa zwei Blasen pro Sekunde) wurde angenommen, daß die Luft genügend verdrängt sei und das Pyrogallol in der Lauge gelöst. Es entstand eine weingelbe Lösung, deren Färbung sich nach weiterem 20 stündigem Durchleiten von Wasserstoff nicht änderte. (Es ist gleichgültig, ob die Pyrogallollösung vom Anfang an schwach gefärbt ist oder nicht; die Anwesenheit von Sauerstoff im Wasserstoff erkennt man daran, daß die Farbe der Lösung sich um so mehr in Rotbraun vertieft, je länger man das Gas durchleitet.) Nun wurden die Flammen unter dem Kupfer gelöscht. Acht Stunden danach zeigte sich eine deutlich rötliche Färbung der Pyrogallollösung, die sich nach weiterem 16 stündigem Durchleiten von Wasserstoff in dunkles Rotbraun vertiefte. Daraus folgt, daß der Wasserstoffstrom Sauerstoff mit sich führt. Während der ganzen Versuchsdauer war die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes annähernd konstant. Der Apparat war mit ca. 7,2 Amp. Gesamtstromstärke belastet, wobei

1) Physik. Zeitschr. **24**, 12, 1923.
2) Ann. d. Phys. **41**, 302, 1913.
3) Das hierzu notwendige Nickel wurde von der Berndorfer Metallwarenfabrik, Arthur Krupp, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

1) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 2194, 1922; vgl. auch Schmalfuß und Werner, ibid. **58**, 71, 1925.



ca. 2,8 Amp. über die Nebenkathode gingen. Die Spannungsverhältnisse waren folgende: Anode—Kathode ca. 4,6 Volt, Anode—Nebenkathode ca. 3,6 Volt, Nebenkathode—Kathode ca. 1 Volt.

Die von Gaede (loc. cit.) angegebene Apparatur scheint deshalb besser zu sein, weil sich die Anode und Nebenkathode in dem einen, die Kathode im anderen Schenkel einer *U*-Röhre befinden. Infolgedessen erscheint die Beförderung des Sauerstoffes in den Kathodenraum gegenüber der Anordnung von Niese bedeutend erschwert. Gaede gibt keine Prüfung des von ihm dargestellten Wasserstoffes auf Sauerstoff an. Die Frage, ob es möglich ist, mit Hilfe von Spülelektroden sauerstoffreien Wasserstoff darzustellen, kann hier nicht entschieden werden. Aus dem Vorstehenden ergibt sich jedoch, daß man Spülelektroden zur Reindarstellung von Wasserstoff nur mit Vorsicht anwenden soll. Für die meisten Zwecke ist es vorteilhafter, den ohne Hilfselektroden abgeschiedenen Wasserstoff über glühendes Kupfer (oder Platinasbest) zu leiten, zumal bei Anwendung von Spülelektroden zur Darstellung größerer Wasserstoffmengen eine unangenehme Knallgasentwicklung unvermeidlich ist.

Wien, I. Chem. Laborat. der Universität.

(Eingegangen 13. Oktober 1926.)

Der Ferromagnetismus des Nickels und der Quantenzustand seiner Atome.

Von D. Rožansky.

Einleitung.

1. Auf dem Gebiete der ferromagnetischen Erscheinungen haben die modernen Theorien der atomaren und molekularen Prozesse nur eine geringe Anwendung gefunden. Die Fülle der Tatsachen, welche durch die diesbezügliche Forschungsarbeit gesammelt wurde, trotzte bisher jeder systematischen und quantitativen Bearbeitung und auch die erfolgreichsten Versuche in dieser Richtung — die Weißsche Theorie des molekularen Feldes wird man an erster Stelle als einen solchen bewerten können, — erregen eher Zweifel als Anerkennung. Dieser Tatbestand ist doch nicht dem Mangel an Interesse, der diesem auch praktisch wichtigem Gebiet zuteil wurde, zuzuschreiben. Die anscheinend überaus große Kompliziertheit der Verhältnisse, die bei den ferromagnetischen Körpern auftreten, stand der theoretischen Bearbeitung des Gegenstandes hindernd im Wege.

Ich habe mich nicht mit der allgemeinen Theorie des ferromagnetischen Zustandes zu befassen, sondern verfolge den bescheideneren Zweck, an dem ziemlich einfachen und gut durchforschten Beispiele des metallischen Nickels einige fundamentale ferromagnetische Eigenschaften theoretisch zu klären. Dazu steht uns ein treffliches und erschöpfendes Versuchsmaterial zur Verfügung, das durch die schönen und sehr genauen Messungen von P. Weiß ans Licht gefördert wurde und in einer unlängst erschienenen Arbeit dieses Verfassers zusammengestellt ist[1]). An diesem Material läßt sich jede quantitative Theorie des Ferromagnetismus leicht und genau prüfen.

Ehe wir die Grundlagen einer solchen Theorie aufstellen, soll zur Begrenzung des Erscheinungskomplexes, den sie umfassen wird, betont werden, daß die Messungen von P. Weiß die Hysterese und verwandte Erscheinungen keineswegs berühren. Diese nichtumkehrbaren Erscheinungen, die den ferromagnetischen Körpern in schwachen Feldern eigentümlich sind, hängen in solchem Maße von der zufälligen Molekularstruktur und der Vorgeschichte ab, daß wir sie wohl mit Recht als sekundäre Erscheinungen, vielleicht durch falsche Gleichgewichtszustände und passive Kräfte bedingt, in eine besondere Gruppe einordnen dürfen. In den starken Feldern von mehreren Tausend Gauß verschwinden sie neben den umkehrbaren Vorgängen, welche die Magnetisierung als eine Funktion der Temperatur und des äußeren Feldes eindeutig bestimmen. Diese Zusammenhänge, auf die sich die Messungen von P. Weiß beziehen, sind für eine quantitative Theorie der ferromagnetischen Eigenschaften des Nickels von grundlegender Bedeutung.

Das molekulare Feld, ein Begriff der von Weiß vor etwa zwanzig Jahren eingeführt wurde, werden wir immer als die vorwiegende Ursache der Orientierung der magnetischen Atome betrachten. Es soll, wie in der Weißschen Theorie, einem inneren magnetischen Felde H_m äquivalent und der spezifischen Magnetisierung σ proportional sein:

$$H_m = n\sigma. \qquad (1)$$

Der Koeffizient des molekularen Feldes n hat einen sehr großen numerischen Wert, so daß die innere Feldstärke H_m bekanntlich mehrere Millionen Gauß erreichen kann. Eine solche Feldstärke kann aber unmöglich von der magnetischen Polarisation unmittelbar herrühren und entspricht der Größenordnung nach eher den molekularen Kräften elektrischen Ursprungs,

1) Ann. de Phys. **5** (X), 153. 1926.

wie es schon mehrfach hervorgehoben wurde[1]). Da aber keine bestimmten Vorstellungen darüber vorliegen, soll an der Weißschen Hypothese in ihrer ursprünglichen Gestalt festgehalten werden.

Wir wollen aber durch einige weitere Annahmen, die uns unumgänglich erscheinen, diese Theorie in eine Form zu bringen suchen, die nicht nur qualitativ befriedigend ist, sondern alle Einzelheiten des ferromagnetischen Zustandes des Nickels quantitativ zutreffend wiedergibt. Diese Annahmen betreffen die Zahl der Nickelatome, die unter dem Einfluß des Molekularfeldes stehen und dem Nickel seine ferromagnetischen Eigenschaften erteilen. Wir werden sie im folgenden einfach als ferromagnetische Atome bezeichnen und ihre Konzentration aus experimentellen Daten zu bestimmen suchen. Ich will diese Annahme vorläufig rein formal aufstellen und auf die physikalischen Vorstellungen, die damit zusammenhängen, bei der Diskussion der Resultate näher eingehen.

Für die quantitative Theorie des ferromagnetischen Zustandes ist nun aber eine bestimmte Vorstellung von dem Quantenzustande der betreffenden Atome erforderlich. Unmittelbare Bestimmungen beziehen sich auf den Dampfzustand des Nickels und widersprechen sich. Einerseits sind es die Versuche von W. Gerlach und O. Stern[2]), welche die Ablenkung des Dampfstrahls im inhomogenen magnetischen Felde benutzen und den Atomzustand als einen s-Term erkennen lassen; andererseits führt das Spektrum des Nickels, das in der Arbeit von K. Bechert und L. Sommer[3]) in den Hauptzügen aufgeklärt zu sein scheint, zu einer sehr abweichenden Vorstellung über den Grundzustand der Nickelatome, denn es sind gerade die Terme mit den hohen Azimutalquantenzahlen, die die niedrigsten Energienniveaus bilden.

Aus den ferromagnetischen Daten läßt sich diese Alternative noch mehr verschärfen. Denn wir werden sehen, daß die Variation der spontanen Magnetisierung in der Nähe des Curiepunktes nur mit den folgenden Zuständen im Einklang ist: erstens, dem s-Term und zweitens, dem d_2-Term, wo der Index die innere Quantenzahl in Sommerfeldscher Normierung angibt. Die magnetischen Atommomente sind in beiden Fällen nicht sehr verschieden. Es ist nämlich im ersten Falle $\mu = mg = 2$ und im zweiten $mg = 2 \cdot \frac{7}{6}$, also gleich dem zweifachen Bohrschen Magneton bzw. dem $2\frac{1}{3}$-fachen. Die Raumquantelung ist aber ziemlich verschieden, denn im ersten Falle sind nur drei Richtungen der magnetischen Achse zulässig ($\mu \cos(\mu H) = \pm 2{,}0$) im zweiten aber fünf ($\mu \cos(\mu H) = \pm \frac{7}{3}, \pm \frac{7}{6}, 0$), Eine Entscheidung zugunsten der einen von beiden Vorstellungen ist wegen der Ungenauigkeit der experimentellen Daten kaum möglich.

Sie führen aber zu verschiedenen Zahlenwerten der charakteristischen Parameter der Zustandsgleichung. Es sind deren zwei: 1. N_1 — die Zahl der ferromagnetischen Atome in einem Gramm Nickel, oder p — deren Konzentration, bezogen auf die Zahl N sämtlicher Nickelatome, und 2. n — der Koeffizient des Molekularfeldes. Zu deren Bestimmung aus den ferromagnetischen Daten in der Nähe des Curiepunktes liegen drei unabhängige Gleichungen vor: erstens die Temperatur Θ des Curiepunktes, deren numerischer Wert der Erfahrung zu entnehmen ist, als Funktion der beiden Parameter und der universellen Konstanten ausgedrückt; dann die Gleichung welche die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung in dem genannten Temperaturintervall angibt; und endlich ein Ausdruck für den Sprung der spezifischen Wärme, der aus kalorimetrischen Bestimmungen bekannt ist. Eine solche Überbestimmung der Zustandskonstanten macht es eben möglich, zwischen den sich darbietenden Quantenzuständen eine passende Wahl zu treffen.

Zur Berechnung der beiden Parameter genügt also das Erfahrungsmaterial, das sich auf ein ziemlich enges Temperaturintervall in der Nähe des Curiepunktes bezieht. Auch ist dabei die Abhängigkeit der Magnetisierung von der äußeren Feldstärke unbenutzt geblieben. Vergleicht man nun das totale magnetische Moment des Nickels bei sehr niedrigen Temperaturen, wo die Sättigung nahezu erreicht ist, mit derselben Größe in der Nähe des Curiepunktes, so wird die Differenz beider Zahlen sehr auffällig. Dieselbe deutet auf eine Zunahme der Zahl N_1 der ferromagnetischen Atome mit der Temperatur hin. Das Resultat ist nicht durch die etwa vorhandene Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten n zu deuten, denn im Gebiete der niedrigen Temperaturen ist die Sättigung schon bei mäßigen Feldstärken nahezu erreicht. Die Variation der Zahl N_1 mit der Temperatur ist somit sichergestellt. Ob auch der Wert des Koeffizienten des Molekularfeldes n dabei eine Veränderung erleidet, scheint recht schwer zu entscheiden. Allerdings können wir feststellen, daß, wenn auch diese Größe durchwegs als

1) Z. B. P. Weiß, C. R. 178, 739, 1924.
2) W. Gerlach u. O. Stern, Ann. d. Phys. 74, 673, 1924.
3) K. Bechert u. L. Sommer, Ann. d. Phys. 77, 351, 1925.

eine Konstante betrachtet wird, der Verlauf der magnetischen Isothermen (σ, H-Kurven) bei allen Temperaturen durch die Zustandsgleichung genau wiedergegeben wird. Diese allerdings etwas willkürliche Annahme gestattet nun die Größe N_1 als Temperaturfunktion eindeutig zu bestimmen.

Von den niedrigsten Temperaturen bis nahezu an den Curiepunkt wächst die Konzentration p der ferromagnetischen Atome linear mit der Temperatur. In der unmittelbaren Umgebung des Curiepunktes, von etwa 610⁰ bis 680⁰ abs. wird diese Änderung sehr gering und beträgt nicht mehr als 0,03 Proz. auf 1 Grad. Bei noch höheren Temperaturen kann man dagegen eine Abnahme der Konzentration p feststellen und zwar ebenfalls nach einem linearen Gesetz.

Die Resultate, die hier ganz kurz skizziert sind, werden wir weiter unten von physikalischen Gesichtspunkten aus diskutieren. Eine vollständige Erklärung oder Widerlegung derselben wird man wohl nur dann erlangen können, wenn die Kenntnis der Molekularkräfte und der Molekularstruktur so weit vorgeschritten sein wird, daß der Begriff des Molekularfeldes uns nicht mehr wie ein Rätsel erscheint.

Bestimmung des Quantenzustandes der ferromagnetischen Atome.

2. Wir setzen in bekannter Weise für die Zahl n_i der Nickelatome, die eine bestimmte Orientierung im magnetischen Felde aufweisen, den folgenden Ausdruck:

$$n_i = P e^{\frac{\mu \cos\varphi_i (H + H_m)}{r T}} = P e^{a \cos\varphi_i}. \qquad (2)$$

Dieser Ausdruck enthält den für alle Einstellungen gleichen Gewichtsfaktor P und im Exponenten folgende Größen: das elementare magnetische Moment μ, die totale Feldstärke, die sich durch einfache Addition der äußeren und der molekularen Feldstärke gemäß unserer Annahme zusammensetzt, die Boltzmannsche Konstante r, die Temperatur T und dann noch den Richtungsfaktor $\cos\varphi_i$, die alle außer dem letztgenannten in der angegebenen Kombination abkürzend mit a bezeichnet werden. Es berechnet sich dann das spezifische magnetische Moment σ wie folgt

$$\sigma = \frac{N_1 \Sigma \mu \cos\varphi_i e^{a \cos\varphi_i}}{\Sigma e^{a \cos\varphi_i}}. \qquad (3)$$

Der Index, über den zu summieren ist, nimmt alle ganzzahligen Werte von $i = -m$ bis $i = +m$ an, Null miteinbegriffen[1]), und N_1 ist die Zahl der ferromagnetischen Atome in einem Gramm Nickel. Bei höheren Temperaturen vereinfacht sich dieser Ausdruck wegen der Kleinheit des Faktors a, da die Zerlegung der Expotentialfunktionen in Potenzreihen auf wenige Terme beschränkt werden kann. Aus (3) folgt demnach

$$\left.\begin{aligned}\sigma &= \frac{\sigma_0 a \left(\overline{\cos^2\varphi} + \frac{a^2}{6}\overline{\cos^4\varphi}\right)}{1 + \frac{a^2}{2}\overline{\cos^2\varphi}} = \\ &= \frac{\sigma_0 a \left(\alpha + \frac{\beta}{6} a^2\right)}{1 + \frac{\alpha}{2} a^2}\end{aligned}\right\}, \qquad (4)$$

wobei $\sigma_0 = N_1 \mu$ den Grenzwert der Magnetisierung bei vollständiger Sättigung darstellt und $\alpha = \overline{\cos^2\varphi}$, bzw. $\beta = \overline{\cos^4\varphi}$ die Mittelwerte der entsprechenden Potenzen des Richtungscosinus bezeichnen. Mit derselben Genauigkeit können wir auch schreiben

$$\sigma = \sigma_0 a \left(\alpha + \frac{\beta - 3\alpha^2}{6} a^2\right) = \sigma_0 a \left(\alpha - \frac{\gamma}{6} a^2\right), \qquad (5)$$

wenn zur Abkürzung der häufig vorkommende Ausdruck $\beta - 3\alpha^2 = \gamma$ gesetzt wird.

Wir werden nun die spontane Magnetisierung σ_s berechnen und setzen die äußere Feldstärke gleich Null. Dann wird

$$a = \frac{\mu H_m}{r T} = \frac{\mu n \sigma_s}{r T} = \frac{B \sigma_s}{T}. \qquad (6)$$

Statt des Koeffizienten n können wir den zu ihm proportionalen Parameter B einführen. Setzen wir a in dieser Form in (5) ein, dann erhalten wir nach der Division durch σ_s eine Gleichung

$$1 = \frac{\alpha \sigma_0 B}{T} - \frac{\gamma \sigma_0 B^3}{6 T^3} \sigma_s^2, \qquad (7)$$

aus der zu ersehen ist, daß σ_s nur für $T < \alpha \sigma_0 B$ reelle Werte annimmt. Der Curiepunkt

$$\Theta = \alpha \sigma_0 B \qquad (8)$$

hängt also von dem Grenzwerte der Magnetisierung ab. Da σ_0, wie wir sehen werden, mit der Temperatur variiert, so ist auch Θ ein temperaturabhängiger Parameter, den wir abkürzend als den Curiepunkt für die betreffende Temperatur bezeichnen werden. Der eigentliche Curiepunkt soll durch das Symbol Θ_0 ausgezeichnet werden. Unter Benutzung von (8) finden wir aus (7)

$$\sigma_s^2 = \sigma_0^2 \frac{6 \alpha^3}{\gamma} \cdot \frac{T^2 (\Theta - T)}{\Theta^3}. \qquad (7')$$

1) Ungerade Multiplizität des Termes wird vorausgesetzt.

Durch experimentelle Bestimmungen der spontanen Magnetisierung[1]) sind wir imstande, die Gleichung (7′) zu prüfen und die Größe σ_0 zu bestimmen. Zu dem Zwecke zeichnen wir eine Kurve, deren Abszissen gleich $\sigma_s^2 = \frac{\Theta^2}{T^2}$ gesetzt werden und als Ordinaten die Temperaturen T eingetragen sind. Sehen wir von der Temperaturabhängigkeit der Größe Θ ab, die in dem zu betrachtenden Temperaturintervall nur gering ist, dann soll ein linearer Zusammenhang zwischen diesen Größen bestehen, was durch die Fig. 1 auch vollständig bestätigt

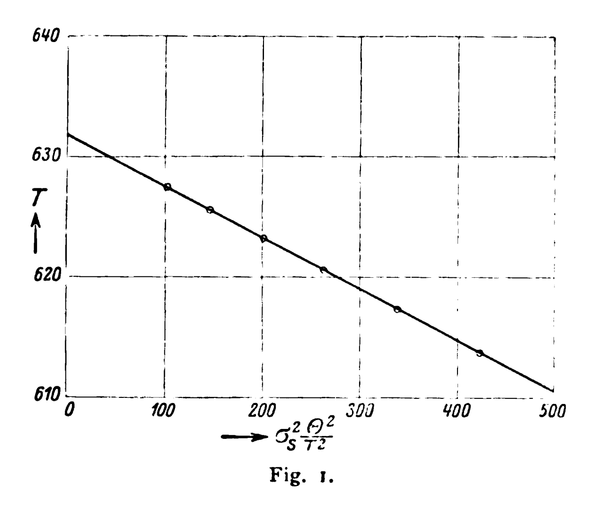


Fig. 1.

wird. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Temperaturachse läßt den Curiepunkt sehr genau bestimmen

$$\Theta_0 = 631^0{,}8.$$

Aus dem Neigungswinkel derselben Geraden erhalten wir auch eine Gleichung zur Berechnung der Größe σ_0

$$\sigma_0^2 = 2480 \frac{\gamma}{\alpha^3}. \tag{9}$$

Später werden wir sehen, daß an dieser Gleichung eine Korrektion anzubringen ist, da Θ auch von der Temperatur abhängt. Obgleich die Variation von Θ nur sehr gering ist, übt sie dennoch einen bedeutenden Einfluß wegen der Kleinheit der Differenz $\Theta - T$ in der Nähe des Curiepunktes.

Wir müssen noch eine dritte Gleichung aufstellen, die den Unstetigkeitssprung ΔC der spezifischen Wärme mit der Gaskonstante $R_1 = N_1 r$ in Verbindung setzt. Derselbe tritt bei der Temperatur Θ_0 wegen des Verschwindens der spontanen Magnetisierung ein und ist im mechanischen Maße gleich

$$\Delta C = \frac{n}{2}\left(\frac{d\sigma_s^2}{dt}\right)_{T=\Theta_0}. \tag{10}$$

Die Ausrechnung von (10) unter Benutzung von (7′) ergibt

$$\Delta C = -\frac{3\alpha^3}{\gamma}\cdot\frac{n\sigma_0^2}{\Theta} = -\frac{3\alpha^2}{\gamma}R_1, \tag{11}$$

wegen (8) und weil $B = \frac{n\mu}{r} = \frac{n\sigma_0}{R_1}$ ist.

Diese Größe ist aus kalorimetrischen Messungen oder nach einem Reziprozitätssatz von P. Weiß (magneto-kalorischer Effekt) zu bestimmen und läßt sich, wenn auch nicht besonders genau auf etwa 0,028 Kalorien pro Gramm schätzen. Setzen wir also $N_1 = pN$, $R_1 = pR$ und $\sigma_0 = pNmg\mu_1$, wo $mg\mu_1$ das elementare magnetische Atommoment ist, so erhält man aus den drei Gleichungen (8), (9) und (11) durch Elimination von p und n folgende Beziehung:

$$m = \frac{3R\sqrt{2480}}{\Delta C \cdot g \cdot N\mu_1}\cdot\sqrt{\frac{\alpha}{\gamma}}. \tag{12}$$

Bei den Termen von ungerader Multiplizität ist die magnetische Zahl m (maximaler Wert) eine ganze Zahl und für jeden Term eindeutig bestimmt. Die rechte Seite von (12) enthält aber außer den experimentellen Größen und universellen Konstanten noch die Größen $\frac{\alpha}{\gamma}$ und g, die von einem Term zum anderen variieren. Als Kriterium für die Wahl des Quantenzustandes der ferromagnetischen Atome müssen wir also die Forderung aufstellen, daß der nach (12) berechnete Wert von m einer ganzen Zahl genügend nahekommt und dann noch, daß diese Zahl den Quantenregeln für den entsprechenden Term genügt.

In der folgenden Tabelle I sind die theoretischen sowie nach (12) berechneten m-Werte für verschiedene Tripletterme zusammengestellt, daneben in den letzten Zeilen auch die Größen g, α und γ angeführt.

Tabelle I.

Terme	s	p_0	p_1	p_2	d_1	d_2	d_3	f_1	f_2	f_3
$m_{theor.}$ . .	1	—	1	2	1	2	3	2	3	4
$m_{exper.}$ . .	0,95	—	1,26	1,54	3,79	2,01	1,92	3,52	2,35	2,12
g	2	—	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{5}{4}$
α	$\frac{2}{3}$	—	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{4}{9}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{4}{9}$	$\frac{5}{12}$
γ	$\frac{2}{3}$	—	$\frac{2}{3}$	$\frac{13}{40}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{13}{40}$	$\frac{20}{81}$	$\frac{13}{40}$	$\frac{20}{81}$	$\frac{11}{102}$

1) Nach den Versuchsergebnissen von P. Weiß, Ann. de Phys. 5 (X), 212, 1926.

Wie wir sehen, gibt es doch zwei verschiedene Terme (unterstrichen), die zur Deutung der ferromagnetischen Erscheinungen herangezogen werden können. Der eine — s-Term — ist mit den Gerlachschen Versuchsergebnissen im Einklang, dagegen scheinen die spektralen Daten für die Annahme des d_2-Termes zwingend zu sein. Wir werden im folgenden mit dem d_2-Zustande operieren, doch können wir im Auge behalten, daß auch die andere Wahl in befriedigender Weise die ferromagnetische Zustandsgleichung nur mit anderen numerischen Koeffizienten liefern kann.

Die Isothermen des Nickels in der Umgebung des Curiepunktes.

3. Wie in der Einleitung erwähnt wurde, ist die Konzentration der ferromagnetischen Nickelatome oder das totale magnetische Moment σ_0 keineswegs als eine feste Zahl zu betrachten. In der Nähe des Curiepunktes ist die Variation dieser Größen und somit des Parameters Θ zwar sehr gering, aber wegen der Kleinheit der Differenz $\Theta - T$ muß diese Variation in Betracht gezogen werden. Wir wollen daher Θ als eine lineare Funktion der Temperatur ausdrücken und zwar in der Form

$$\Theta = \Theta_0 - \delta(\Theta_0 - T), \tag{13}$$

wo δ eine noch zu bestimmende Konstante und Θ_0 der eigentliche Curiepunkt ist. Da

$$\Theta - T = (\Theta_0 - T)(1 - \delta) \tag{14}$$

in unsere frühere Gleichung (7') einging und bei der Ableitung von (9) und (11) durch $\Theta_0 - T$ ersetzt wurde, so müssen wir an unseren Resultaten eine Korrektur anbringen und erhalten dann statt (9)

$$\sigma_0^2 = \frac{2480}{1-\delta} \cdot \frac{\gamma}{\alpha^3}. \tag{15}$$

Zur Bewertung dieser Korrektion brauchen wir eine unabhängige Relation, die durch den absoluten Wert der Magnetisierung in einem äußeren Felde H gegeben ist. Zu diesem Zweck betrachten wir einen Punkt der Isotherme, die dem Curiepunkt sehr nahe liegt und einer Temperatur von $631^0{,}2$ entspricht. Dabei können wir sicher die Näherungsgleichung (5) benutzen, welche für gegebene Werte von T und H die zugehörige Magnetisierung liefert.

Es sei dazu σ als Funktion von a dargestellt

$$\sigma = \frac{aT - AH}{B}, \tag{16}$$

wo $A = \frac{\sigma_0}{R_1}$ ist, worauf nach leichter Umrechnung aus (5) die folgende Zustandsgleichung entsteht:

$$a^3 - \frac{\Theta - T}{\Theta_0} \cdot \frac{\sigma\alpha}{\gamma} a - \frac{AH}{\Theta_0} \cdot \frac{\sigma\alpha}{\gamma} = 0, \tag{17}$$

oder auch wegen (14)

$$a^3 - \frac{\Theta_0 - T}{\Theta_0}(1-\delta) \cdot \frac{\sigma\alpha}{\gamma} a - \frac{AH}{\Theta_0} \cdot \frac{\sigma\alpha}{\gamma} = 0. \tag{17'}$$

Zur numerischen Verwertung dieser Gleichung müssen deren Koeffizienten zahlenmäßig angegeben werden. Außer den empirisch bestimmbaren Größen Θ_0, T und H finden sich hier auch solche, die durch die Wahl des Quantenzustandes schon eindeutig bestimmt sind, nämlich:

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad \gamma = \frac{13}{40}$$

und

$$A = \frac{mg\mu_1}{r} = 0{,}0001605,$$

Setzt man noch $T = 631^0{,}2$, $H = 17140$ und $\sigma = 15{,}5$[1]), dann wird folgende Gleichung erhalten:

$$a^3 - 0{,}00877(1-\delta)a - 0{,}0402 = 0. \tag{17''}$$

Die Cardanische Formel, die zur Berechnung der reellen Wurzel dieser Gleichung benutzt wird, läßt sich in diesem Falle sehr vereinfachen. Ist nämlich die Gleichung von der Art

$$x^3 - px - q = 0,$$

so wird

$$x = \sqrt[3]{q}\left(\sqrt[3]{\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \varepsilon}} + \sqrt[3]{\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \varepsilon}}\right)$$

wo

$$\varepsilon = \frac{p^3}{27q^2}$$

ist.

Im Falle der Gleichung (17'') ist

$$\varepsilon = 1{,}54 \cdot 10^{-5}(1-\delta)^3,$$

also sehr klein gegen eins, und wir können daher folgende Näherung benutzen

$$x = \sqrt[3]{q}\,(1 + \sqrt[3]{\varepsilon}).$$

Die einzige passende Lösung der Gleichung (17'') ist also

$$a = 0{,}343(1 + 0{,}0249(1-\delta)). \tag{18}$$

Andererseits ist

$$a = \frac{AH + B\sigma}{T}, \tag{19}$$

1) P. Weiß, loc. cit. p. 185.

wo B aus (8) und (15) zu bestimmen ist

$$B = \Theta_0 \sqrt{\frac{(1-\delta)\alpha}{2480\gamma}} = 15{,}79\sqrt{(1-\delta)}. \quad (20)$$

Setzt man diesen Ausdruck in (19) ein, dann ist

$$a = 0{,}00436 + 0{,}386\sqrt{1-\delta}. \quad (21)$$

Aus (18) und (21) können wir $\delta = 0{,}19$ berechnen und finden nun gemäß (20) und (15)

$$B = 14{,}16 \quad \text{und} \quad \sigma_0 = 89{,}25.$$

Durch diese Festsetzung der Koeffizienten haben wir einen Punkt der Isotherme mit der theoretischen Zustandskurve zum Zusammenfallen gebracht. Durch Einsetzen der verschiedenen Werte von H und T können aber alle Isothermen in der Nähe des Curiepunktes berechnet werden. Die so berechneten Magnetisierungszahlen findet man in der Tabelle II neben den von P. Weiß beobachteten zusammengestellt.

Tabelle II. $T = 631^0{,}2$.

H	17140	13645	9570	5610	2980
$\sigma_{ber.}$ . . .	15,5	14,3	12,8	10,9	9,05
$\sigma_{beob.}$ . .	15,5	14,4	12,8	10,3	7,6

Die berechneten Werte stimmen mit der Beobachtung bei den großen Feldstärken sehr gut überein, in schwachen Feldern dagegen fallen sie zu hoch aus. Diese Diskrepanz kann dadurch erklärt werden, daß wie von P. Weiß festgestellt wurde, die beobachteten Werte in schwächeren Feldern keineswegs die wahre Magnetisierung ergeben. Diese scheinbare Magnetisierung ist aber immer kleiner als die wahre.

In der Fig. 2 sind drei nahegelegene Isothermen eingezeichnet, für Temperaturen 625°, 631° und 634°, von denen die erste unterhalb, die letzte dagegen oberhalb des Curiepunktes liegt. Die Kreise markieren überall die empirisch bestimmten Magnetisierungswerte. Für höhere und niedrigere Temperaturen, wo die Kurven in gerade Linien ausarten, ist die Übereinstimmung mit der Beobachtung auch gewahrt.

Die Zahl der ferromagnetischen Atome.

4. In der Nähe des Curiepunktes wurde der Grenzwert der spezifischen Magnetisierung

$$\sigma_0 = 89{,}25$$

bestimmt. Würden aber alle Nickelatome unter der Wirkung des Molekularfeldes stehen, dann hätten wir einen viel größeren Wert gefunden.

$$\Sigma = N m g \mu_1$$

ergibt für ein Gramm Nickel (für ein Grammatom ist $N_A \mu_1 = 5592$) den Wert $\Sigma = 222{,}3$, was eine Konzentration der ferromagnetischen Atome

$$p = \frac{\sigma_0}{\Sigma} = 0{,}401$$

ergibt. Es sind also nur etwa 40 Proz. aller Nickelatome ferromagnetisch.

Das Resultat scheint auf den ersten Blick etwas befremdend zu sein und man wäre geneigt, an den grundlegenden Annahmen und an der angewandten Berechnungsart zu zweifeln. Doch liegen keine zwingenden Gründe vor, es für

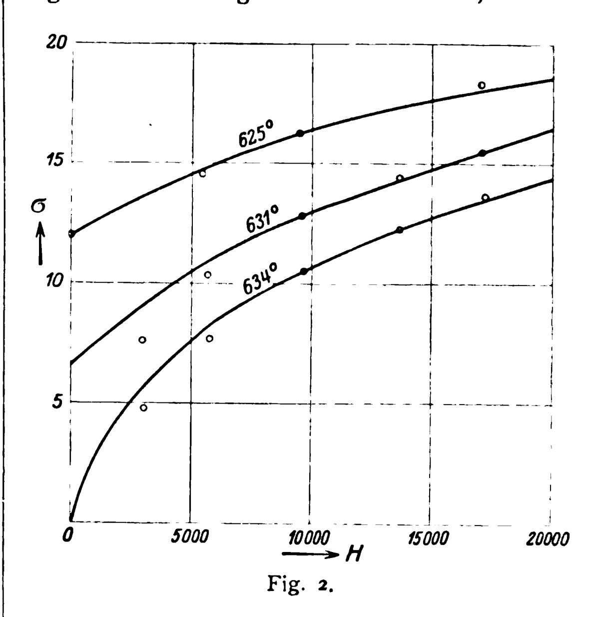


Fig. 2.

unmöglich zu erklären. Auch wurde von Kamerlingh-Onnes und Weiß bei tiefen Temperaturen, wo die Sättigung nahezu erreicht ist, für das magnetische Moment des Nickels unmittelbar ein Betrag gefunden, der bei weitem kleiner (etwa $\frac{3}{5}$) als das Bohrsche Magneton ist. Von dem hier eingenommenen Standpunkt ist bei dieser tiefen Temperatur die Konzentration p gleich

$$p = \frac{3}{5} \cdot \frac{1}{mg} = 0.25.$$

In der Nähe des absoluten Nullpunktes ist nur ein Viertel aller Nickelatome ferromagnetisch.

Die Bestimmung der Konzentration für mittelgroße Temperaturen läßt sich mit Hilfe der Zustandsgleichung (3) ausführen. Setzt man in dieselbe die zugehörigen Cosinuswerte, dann hat man

$$\sigma = \sigma_0 / (a), \quad (22)$$

wo

$$f(a) = \frac{e^a + \frac{1}{2} e^{\frac{a}{2}} - \frac{1}{2} e^{-\frac{a}{2}} - e^{-a}}{e^a + e^{\frac{a}{2}} + 1 + e^{-\frac{a}{2}} + e^{-a}}. \quad (23)$$

Da die Funktion $f(a)$ von σ_0 unabhängig ist und für jede Temperatur und Feldstärke leicht auszuwerten ist, so findet man σ_0 aus (22). Die so berechneten Werte von σ_0 von Zimmertemperatur bis nahe an den Curiepunkt sind in der Tabelle III enthalten.

Tabelle III.

T	281,5	377	468,2	574,1	614,3
σ_0	65,7	72,4	79	86,5	89
$f(a)$. . . .	0,83	0,71	0,58	0,37	0,22
σ_s	54,5	51,4	45,9	32,3	19,8

In der letzten Zeile sind die entsprechenden Werte der spontanen Magnetisierung angeführt; die in der vorletzten Zeile enthaltenen $f(a)$ Werte sind für $H = 0$ berechnet.

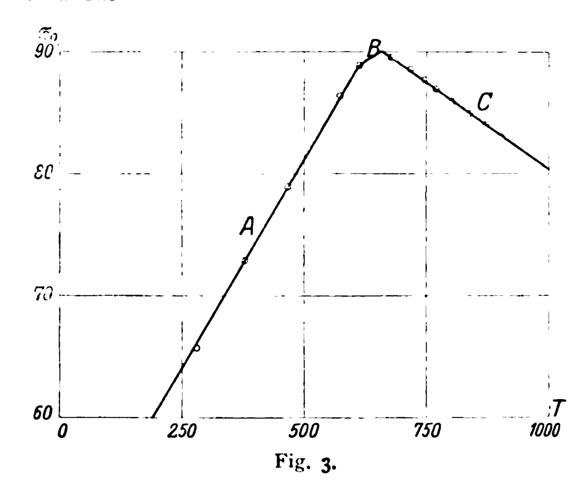


Fig. 3.

Der Temperaturgang von σ_0 ist in der Fig. 3 durch eine Gerade (A) dargestellt. Deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse ergibt für die Grenzmagnetisierung bei dem absoluten Nullpunkte den Wert $\sigma_0 = 56$, was nun wiederum

$$p = \frac{\sigma_0}{\Sigma} = 0{,}25$$

ergibt. Wir können dieses Resultat auch mittels einer linearen Formel darstellen

$$\sigma_0 = 56(1 + 0{,}00127\,T). \quad (24)$$

Anderseits hatten wir ein lineares Gesetz in der Nähe des Curiepunktes angenommen (da σ_0 zu Θ proportional ist),

$$\sigma_0 = [\sigma_0]\left(1 - \delta + \frac{\delta}{\Theta_0} T\right),$$

wo $[\sigma_0] = 89{,}25$ dem Curiepunkte entspricht. Die Auswertung der Koeffizienten ergibt

$$\sigma_0 = 72{,}2(1 + 0{,}00037\,T). \quad (25)$$

Der Temperaturkoeffizient ist hier etwa 3, 4-mal kleiner, als bei den niedrigen Temperaturen, was auch aus der Fig. 3 (Gerade B) ersichtlich ist.

Es bleibt das Gebiet der höheren Temperaturen zu erledigen. Die angenäherte Form der Isothermengleichung fällt jetzt besonders einfach aus, da wegen der Kleinheit von a das quadratische Glied in (5) zu vernachlässigen ist.

$$\sigma = \sigma_0 \alpha a = \sigma_0 \alpha \left(\frac{AH + B\sigma}{T}\right). \quad (26)$$

Die Auflösung nach σ ergibt

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \alpha A H}{T - \Theta} = \frac{CH}{T - \Theta}, \quad (27)$$

wo $\Theta = \sigma_0 \alpha B$ ein temperaturabhängiger Parameter der Kurve und $C = \sigma_0 \alpha A$ ein der Curieschen Konstante analoge Größe ist, die aber auch mit der Temperatur variiert. Wegen $B = An$ ist auch $\Theta = Cn$, wo der Koeffizient des Molekularfeldes n als eine Konstante zu betrachten ist.

Die spezifische Suszeptibilität $\chi = \frac{\sigma}{H}$ ist nach (27) für jede Temperatur konstant, aber deren Temperaturabhängigkeit ist durch die Gleichung (27) nur dann richtig wiedergegeben, wenn die entsprechende Änderung von σ_0 mit berücksichtigt wird. Aus (26) erhalten wir

$$\sigma_0 = \frac{\sigma T}{\alpha(AH + B\sigma)} = \frac{T}{\alpha B}\left(\frac{n\sigma}{H + n\sigma}\right), \quad (28)$$

wo nach dem früheren $\alpha = \frac{1}{2}$, $B = 14{,}16$ und $n = \frac{B}{A} = \frac{14{,}16}{0{,}0001605} = 88300$ ist. Mittels dieser Formel sind die in der Tabelle IV angeführten σ_0-Werte berechnet, wobei die in den ersten Zeilen enthaltenen Zahlen aus der Weißschen Arbeit stammen[1]).

Tabelle IV.

T	678,8	718,1	744,3	770,1	804	838,0	870,9	903,5
σ . . .	2,776	1,371	1,008	0,795	0,617	0,509	0,432	0,376
H . .	17665	17720	17735	17745	17750	17755	17760	17760
σ_0 . .	89,6	88,7	87,8	87,2	86,0	84,9	84,0	83,0

Wir sehen, daß die Größe σ_0 mit wachsender Temperatur sehr annähernd linear abnimmt (Kurve C der Fig. 3). Der Temperaturkoeffizient

1) P. Weiß, loc. cit. p. 186—187.



ist aber jetzt von den früheren Fällen auch dem Vorzeichen nach verschieden. Den Temperaturgang von σ_0 können wir durch die folgende lineare Gleichung ausdrücken

$$\sigma_0 = 110{,}8(1 - 0{,}000278\, T). \qquad (29)$$

Es mag vielleicht von Bedeutung sein, daß diese Abhängigkeit durch die Extrapolation beim absoluten Nullpunkte eine Grenzmagnetisierung ergibt, die fast genau der Hälfte aller Nickelatome entspricht.

Die magnetische Isotherme bei niedrigen Temperaturen.

5. In der Nähe des Curiepunktes, wo die Magnetisierungskurven eine recht komplizierte Form haben, hat sich unsere Zustandsgleichung für die Berechnung der wahren Magnetisierung vorzüglich bewährt. Bei niedrigen Temperaturen werden diese Kurven sehr annähernd durch gerade Linien dargestellt, die eine schwache Neigung gegen die Abszissenachse (H-Achse) haben und die σ-Achse in einem Punkte schneiden, der die wahre Magnetisierung im Felde $H = 0$ ergibt. Für die experimentell zu erreichenden Feldstärken ist die Neigung der Isothermen als konstant anzusehen und bestimmt sich aus der Zustandsgleichung (22) durch partielle Differentiation

$$\frac{\partial \sigma}{\partial H} = \sigma_0 \frac{df}{da} \cdot \frac{\partial a}{\partial H} = \sigma_0 \frac{df}{da}\left(\frac{A}{T} + \frac{B}{T}\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right), \qquad (30)$$

worauf nach Ausrechnung

$$\frac{\partial \sigma}{\partial H} = \frac{A\,\sigma_0 \dfrac{df}{da}}{T - B\sigma_0 \dfrac{df}{da}} \qquad (31)$$

folgt.

In der Tabelle V sind die nach dieser Formel berechneten, sowie den Magnetisierungskurven entnommenen Werte nur für zwei Temperaturen zusammengestellt. Sie sind auch bei diesen Temperaturen zu klein, um große Genauigkeit zu beanspruchen.

Tabelle V.

T	σ_0	$\left(\frac{df}{da}\right)$	$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial H}\right)_{\text{ber.}}$	$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial H}\right)_{\text{exp.}}$
574	86,5	0,407	$0{,}74 \cdot 10^{-4}$	$0{,}63 \cdot 10^{-4}$
468,2	79	0,286	$0{,}29 \cdot 10^{-4}$	$0{,}28 \cdot 10^{-4}$

Die Übereinstimmung der theoretischen Zustandskurven mit den beobachteten ist also recht gut.

Diskussion der Resultate.

6. Das Nickelspektrum, wie es von Bechert und Sommer[1]) interpretiert wurde, läßt als die niedrigsten Energiestufen die f- und d-Terme erkennen, dagegen findet man nirgends einen s-Term. Auch die Absorptionslinien ergeben als Grundterme nur solche mit höheren Azimutalquanten. Das Niveau des d_2-Terms liegt unweit von demjenigen des f_4-Terms, der energetisch als der niedrigste erscheint. Unsere Annahme über den Quantenzustand der Nickelatome im festen Zustande widerspricht daher keineswegs den spektroskopischen Daten.

Unsere Tabelle I zeigt uns aber, daß auch der s-Term etwa ebensogut die ferromagnetischen Erscheinungen zu deuten imstande ist. Dafür sprechen noch die Ergebnisse der magneto-mechanischen Versuche, die nur auf Grund dieser Annahme eine ungezwungene Erklärung erhalten. Man könnte auch meinen, daß die Atomzustände in Dämpfen und in festen Atomgittern nicht notwendig dieselben sind. Es scheint aber, daß an der ersten Annahme doch festzuhalten ist. Denn mit Rücksicht auf die Variation der Größe σ_0 ist an den Zahlen der Tabelle V noch eine Korrektion anzubringen. Eine leichte Rechnung zeigt nämlich, daß in der Formel (12) der Zähler noch durch einen Faktor $\sqrt{1-\delta}$ zu ergänzen ist, wodurch alle Zahlen der Tabelle um etwa 10 Proz. kleiner werden. Dadurch würde auch die Ganzzahligkeit des m-Wertes bei dem d_2-Term leiden, doch ist dabei zu bedenken, daß der Unstetigkeitssprung der spezifischen Wärme nicht sehr genau bekannt ist, und die benutzte Korrektion nur näherungsweise ermittelt werden kann. Allerdings liefert das in der Formel enthaltene Kriterium für den d_2-Term das günstigste Resultat.

Ferromagnetische Atome nannten wir solche, die unter der Wirkung des Molekularfeldes stehen und nach dem Obigen soll ihre Konzentration 25 bis 40 Proz. aller Nickelatome betragen. Man könnte das auf zweierlei Weise auffassen. Entweder gibt es zwei Arten der Nickelatome, von denen die eine mit den Atomen des Nickeldampfes identisch ist und ebenso wie diese ein magnetisches Moment besitzt, die andere dagegen das eigentliche Metallgitter bildet und die Leitung des elektrischen Stroms vermittelt. Diese letzte soll infolge der gegenseitigen Koppelung ihrer Elektronenbahnen kein magnetisches Moment liefern. Die Abnahme der Zahl der magnetischen Atome durch Temperaturerniedrigung wäre mit einer Zunahme

1) K. Bechert u. L. A. Sommer, loc. cit.



der metallischen Atome verbunden, wodurch der anomale Abfall des elektrischen Widerstandes unterhalb der Temperatur des magnetischen Umwandlungspunktes erklärt wird.

Oder es sind alle Atome gleichartig, aber ein Teil von ihnen ist in bestimmten Atomverbänden angeordnet, wodurch das Molekularfeld entsteht. Die Anzahl solcher Atomgruppen würde die Konzentration der ferromagnetischen Atome bestimmen. Diese Auffassung ist aber mit dem Ansatz (1) über die Molekularfeldstärke nicht in Einklang zu bringen.

Die Temperaturabhängigkeit der Konzentration p haben wir für Temperaturen unterhalb des magnetischen Umwandlungspunktes aus der Größe der spontanen Magnetisierung, für höhere Temperaturen aber aus der Suszeptibilität des Nickels berechnet. Bei der mangelhaften Kenntnis der molekularen Kräfte in ferromagnetischen Körpern ist es schwer, eine befriedigende Erklärung dafür anzugeben. Daß die Molekularstruktur sich mit der Temperatur ändert, scheint durchaus naturgemäß zu sein und das lineare Gesetz, das diese Variation bestimmt, wird man als plausibel annehmen können. Große Schwierigkeiten entstehen aber bei der Deutung der Verschiedenheit dieses Gesetzes bei den höheren und niederen Temperaturen. Die Temperaturen, bei denen sich das Verhalten des Nickels ändert, sind auch ziemlich scharf definiert und sind nicht an das Verschwinden der spontanen Magnetisierung gebunden. Sie rühren wohl von feineren Strukturänderungen, von denen unsere Theorie keine Rechenschaft gibt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wird versucht, aus dem ferromagnetischen Verhalten des Nickels in der Nähe des Curiepunktes eine Bestimmung des Quantenzustandes der Nickelatome zu gewinnen. Es bieten sich dabei zwei Atomzustände dar — dem s- und dem d_2-Term entsprechend.

Es wird dabei die Einführung einer neuen Hypothese, welche die Zahl der ferromagnetischen Atome bestimmt, als notwendig erkannt.

Diese Zahl ändert sich von 25 Proz. aller Nickelatome bei den tiefsten Temperaturen bis 40 Proz. in der Nähe des Curiepunktes. Bei höheren Temperaturen tritt dagegen eine Abnahme der Konzentration der ferromagnetischen Atome ein.

Diese Temperaturvariation wird durch lineare Gesetze dargestellt, die bei bestimmten Temperaturen (etwa 610^0 bzw. 680^0 abs.) ineinander übergehen.

Die Temperatur des Curiepunktes liegt bei $631^0,8$ abs.

Auf Grund dieser Vorstellungen konnte das magnetische Verhalten des Nickels in allen Einzelheiten gedeutet werden.

Leningrad, Physikalisch-technisches Institut.

(Eingegangen 14. September 1926.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN VON DER 89. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE IN DÜSSELDORF.

G. Hettner (Charlottenburg), Stoßverbreiterung von Spektrallinien und Schärfe der Quantenzustände.

Die Schärfe eines Quantenzustandes hängt aufs engste zusammen mit seiner Lebensdauer. Der Zusammenhang ist dadurch gegeben, daß die natürliche Breite einer Spektrallinie, die von einer großen Anzahl von Atomen bei einem Übergang zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand emittiert oder absorbiert wird, dieselbe ist wie bei einem klassischen Oszillator, dessen Abklingungszeit gleich der Lebensdauer des angeregten Zustandes ist. Das ist durch Versuche bestätigt. Dagegen ist es fraglich, ob dieser korrespondenzmäßige Zusammenhang zwischen der wirklichen und der klassischen Linienbreite auch dann besteht, wenn die Lebensdauer eines Quantenzustandes gewissermaßen künstlich begrenzt wird durch Stöße anderer Atome oder Moleküle. Es kommt das auf die Frage hinaus, ob ein quantentheoretisches Analogon zur Lorentzschen Stoßdämpfung existiert. Diese Frage ist deshalb nicht ohne weiteres zu beantworten, weil man bei Vermehrung der Stoßzahl in einem Gas durch Vermehrung der Dichte im allgemeinen auch die durchschnittliche elektrische Feldstärke im Gas erhöht und dann die Möglichkeit einer Verbreiterung durch Starkeffekt vorliegt. Für die Quecksilber-Resonanzlinie ist kürzlich von Orthmann durch einen besonderen Kunstgriff gezeigt worden, daß hier bei Zusatz von Fremd-



gasen tatsächlich Stoßverbreiterung eintritt. Ich möchte nun im folgenden auf eine andere Klasse von Spektrallinien eingehen, für die mir schon durch die vorliegenden Beobachtungen bewiesen zu sein scheint, daß ihre Breite und ihre Verbreiterung bei Dichteerhöhung im wesentlichen durch Stoßdämpfung bedingt ist. Es sind das die Linien des Rotations- und Rotationsschwingungsspektrums der Gase im Ultrarot. Zunächst sieht man leicht, daß die Stoßverbreiterung, wenn überhaupt, sich besonders im Ultrarot bemerkbar machen muß. Denn durch eine bestimmte Stoßzahl ist ein bestimmtes $\Delta\nu$ gegeben, d. h. eine bestimmte in Schwingungszahlen gemessene absolute Breite. Die durch Stöße bedingte relative Breite $\frac{\Delta\nu}{\nu}\left(=\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)$ wird also im Ultrarot besonders groß sein und daher am ehesten eine wesentliche Rolle spielen.

Die Messungen, aus denen man auf die Linienbreite schließen kann, beziehen sich nun auf die Abhängigkeit der Absorption von der Dichte des absorbierenden Gases und von der Dichte und Natur von Zusatzgasen. Es ist seit langem bekannt, daß für die Absorption der Gase im Ultrarot das Beersche Gesetz nicht gilt, das aussagt, daß die Absorption nur vom Produkt aus Schichtdicke und Partialdruck, d. h. also nur von der Zahl der absorbierenden Moleküle abhängt. Es zeigt sich vielmehr, daß das Absorptionsvermögen einer bestimmten Gasmenge wächst, wenn man den Druck erhöht, sei es dadurch, daß man die Schichtdicke verkürzt, sei es durch Zusatz von nicht absorbierenden Gasen. Das Absorptionsvermögen nähert sich asymptotisch einem Grenzwert, der bei einem Druck von einigen Millimetern bis einigen Atmosphären — je nach der Natur der Gase — nahezu erreicht wird. Es ist nicht anzunehmen, daß es sich hier um eine Vermehrung der Übergangswahrscheinlichkeit der Moleküle handelt. Denn in andern Fällen hat sich stets gezeigt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit, die durch das von der Absorptionskurve umschlossene Flächenstück gemessen wird, mit wachsendem Druck konstant bleibt oder sogar ein wenig abnimmt. Es war vielmehr zu vermuten, daß das beobachtete Verhalten der Gase auf einer Verbreiterung der Linien unter Abnahme ihrer Höhe beruht. Bei den genannten Beobachtungen war nämlich die Dispersion so gering, daß stets mehrere Linien gleichzeitig zur Absorption beitrugen. Es ist leicht zu sehen und oft bemerkt worden, daß in einem solchen Falle, wo innerhalb des benutzten Spektralintervalles der Absorptionskoeffizient stark variiert, das gewöhnliche Absorptionsgesetz nicht gültig sein kann, was übrigens auch die Beobachtungen direkt gezeigt haben. Das Absorptionsvermögen wird vielmehr mit wachsender Schichtdicke langsamer zunehmen als dem Absorptionsgesetz unter Benutzung eines mittleren Absorptionskoeffizienten entspricht. Die von der Strahlung zuerst getroffenen Schichten des Gases nehmen nämlich diejenigen Teile der Strahlung, für die die Absorption am stärksten ist, heraus, und von der so gesiebten Strahlung wird von den hinteren Schichten des Gases verhältnismäßig wenig absorbiert. Diese Abweichung vom Absorptionsgesetz ist um so größer, je höher und schmaler die Linien sind. Wenn die Linien also durch Druck niedriger und breiter werden, so muß das Absorptionsvermögen sich mehr dem vom Absorptionsgesetz geforderten Werte nähern, d. h. die Absorption muß zunehmen, und zwar so lange, bis die Linien ineinander fließen. Dann ist die Absorption nahezu kontinuierlich und es gilt das Absorptionsgesetz. Der Druck, bei dem die maximale Absorption erreicht wird, muß also derjenige sein, bei dem die Linienbreite etwa gleich dem Linienabstand wird. Es zeigt sich nun in der Tat, daß dieser Druck bei den untersuchten Gasen um so größer ist, je kleiner das Trägheitsmoment der Moleküle, je größer also der Abstand der Rotations- und Rotationsschwingungslinien ist. Außerdem hat, um diese Deutung zu prüfen, G. Becker die Breite der Rotationsschwingungslinien von HCl in ihrer Abhängigkeit vom Druck direkt gemessen und eine Zunahme bei Druckerhöhung gefunden. Der absolute Wert der Linienbreite läßt sich auf Grund dieser Messungen nur ungefähr angeben, weil es nicht möglich ist, die Breite des Spektrometerspaltes klein gegen die Linienbreite zu machen, und die Linienform läßt sich aus den Messungen überhaupt nicht entnehmen.

Der eben angedeutete Zusammenhang zwischen Linienbreite und Absorptionsvermögen läßt sich nun leicht exakt fassen, wenn man eine bestimmte Linienform zugrunde legt. Ich habe bei meinen Rechnungen diejenige Linienform benutzt, die sich aus der klassischen Theorie der Lorentzschen Stoßdämpfung ergibt, doch erhält man für andere Linienformen, etwa für eine Fehlerfunktion, keine wesentlich anderen Ergebnisse. Es läßt sich also dann aus dem beobachteten Zusammenhang zwischen Druck und Absorptionsvermögen der Zusammenhang zwischen Druck und Linienbreite berechnen. Dabei erhält man in allen Fällen, in denen die vorliegenden Beobachtungen für eine solche Berechnung ausreichen, bisweilen mit überraschender Genauigkeit, eine einfache Proportionalität zwischen Druck und Linienbreite oder zwischen Stoßzahl und Linienbreite.



Daß es sich hierbei nun nicht um einen Starkeffekt handelt, ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Die Linienbreite und -verbreiterung ist im wesentlichen dieselbe für Linien, die verschiedenen Sprüngen der Rotationsquantenzahl entsprechen. Das zeigen sowohl die Messungen über die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens vom Druck, wie die direkten Beobachtungen an den Linien selbst. Es ist nun aber leicht zu sehen, daß ein Starkeffekt für Quantenzustände hoher Rotationsenergie viel geringer sein müßte als für Zustände kleiner Rotationsenergie, er ergibt sich nämlich der 3. Potenz der Rotationsquantenzahl umgekehrt proportional. Ferner, und das scheint mir vor allem entscheidend zu sein, ergibt sich der absolute Betrag eines Starkeffektes in den Fällen, in denen man ihn abschätzen kann, als viel zu gering, um die beobachtete Linienbreite zu erklären. Man erhält z. B. für die der Mitte benachbarten Linien der HCl-Rotationsschwingungsbande, die dem niedrigsten Sprung der Rotationsquantenzahl entsprechen, einen etwa 30 mal zu kleinen Wert, und für die andern Linien wird die Diskrepanz entsprechend größer. Hierbei ist das Feld als statisch angenommen, also ist der berechnete Wert wahrscheinlich noch zu groß. Man kann nun noch an eine Art des Starkeffektes denken, die mehrfach diskutiert worden ist, die Quantenresonanz, die dann eintreten kann, wenn die Störungen durch die Nachbarmoleküle dieselben Frequenzen haben wie die Bewegung des gestörten Moleküls. Frl. Mensing hat kürzlich die Theorie der Quantenresonanz entwickelt und ihr Ergebnis auch auf die Linien der Rotationsschwingungsbande von HCl angewandt, aber gefunden, daß dieser Effekt viel zu klein ist, um die experimentell gefundene Linienbreite zu erklären. Für die Verbreiterung durch Fremdgase scheidet dieser Effekt natürlich überhaupt aus.

Es kann also die Breite der Rotations- und Rotationsschwingungslinien nur durch Stoßdämpfung erklärt werden.

Was nun die absolute Linienbreite betrifft, so ergibt sich die zu ihrer Erklärung notwendige Stoßzahl nach der klassischen Theorie größer als die gaskinetische Stoßzahl, ebenso wie in anderen Fällen, in denen Stoßverbreiterung vermutet wurde. Der wirksame Durchmesser der Moleküle muß etwa 4—8 mal größer angesetzt werden als der gaskinetische Durchmesser. In anderen Fällen wurde dies durch den größeren Durchmesser einer angeregten Elektronenbahn erklärt. Diese Deutung ist hier nicht zulässig, weil man dem schwingenden und rotierenden Molekül keinen wesentlich größeren Durchmesser zuschreiben kann, als dem ruhenden. Eine Überschlagsrechnung zeigt aber, daß ein Einfluß auf die Rotation eines Moleküls durch das Feld eines andern schon in einer Entfernung stattfindet, die ein Mehrfaches des gaskinetischen Durchmessers beträgt, so daß also optisch wirksame Annäherungen zweier Moleküle viel häufiger stattfinden als gaskinetische Stöße.

Um hierüber genauere Angaben zu machen, werden noch Messungen von Linienbreiten ausgeführt werden müssen. Vor allem aber erscheint es mir für die Quantentheorie von Interesse, die Linienform auszumessen und mit der von der klassischen Theorie geforderten zu vergleichen. Es wird dies möglich sein, da man ja die Linien durch Druckerhöhung so breit machen kann, wie man will.

Diskussion.

Herr Fürth: Ich wollte fragen, ob eine Abhängigkeit der Linienbreite von der Temperatur gemessen wurde; eine solche müßte nämlich vorhanden sein, wenn es sich um eine Stoßverbreiterung handelt, da die Stoßintensität mit wachsender Temperatur wächst.

Herr Orthmann: Bei der Hg-Resonanzlinie ist die Abhängigkeit der Verbreiterung von der Temperatur gemessen.

Herr Hettner: Eine Änderung der Temperatur des absorbierenden Gases ruft starke Intensitätsänderungen der Rotationslinien hervor, weil sich die Verteilung der Moleküle auf die einzelnen Rotationsquantenzustände ändert. Diese Intensitätsänderungen würden es leider sehr erschweren, den Einfluß der Temperatur auf die Linienbreite zu untersuchen.

R. Ladenburg (Dahlem-Berlin), Anomale Dispersion an elektrisch erregtem Wasserstoff, Helium, Neon und Quecksilber. (Nach gemeinsamen Versuchen mit H. Kopfermann und Agathe Carst.) Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Nach der klassischen Dispersionstheorie ist an allen Spektrallinien leuchtender Gase die Erscheinung der anomalen Dispersion zu erwarten. Sie bleibt aber im allgemeinen unter der Grenze der Nachweisbarkeit. Durch Wahl ähnlicher Erregungsbedingungen, wie sie von Paschen und von Meißner bei ihren Absorptionsversuchen an leuchtendem He und Ne benutzt wurden, und mittels der empfindlichen Methode der horizontalen Interferenzstreifen konnte Verf., gemeinsam mit Dr. H. Kopfermann und Dr. Agathe Carst, den gesuchten Effekt an

vielen Linien von elektrisch erregtem *He*, *Ne*, *Hg* und *H* nachweisen und quantitativ messen. Wesentlich ist die Benutzung von Gleichstrom und von besonders reinen Gasen, bzw. von atomarem Wasserstoff[1]).

Schon bei einer Stromdichte von weniger als 1 Milliampère tritt die anomale Dispersion (a. D.) an einigen der von metastabilen Termen ausgehenden Linien auf, besonders stark an der Neonlinie 6402 ($s_5 - p_9$). Bei *He* ist der Effekt im Sichtbaren am stärksten an der gelben Linie 5876 ($^3P - {}^3D$), bei *Hg* an der grünen Linie 5461 ($^3P_2 - {}^3S_1$). An den s_2-Linien des *Ne* und an der roten Wasserstofflinie wird die a. D. erst von etwa 100 M. A. an meßbar. Mit wachsendem Strom steigt die a. D. zunächst rasch an, erreicht aber allmählich einen Sättigungswert. Mit wachsendem Gasdruck wächst der Effekt nicht gleichmäßig, vielmehr zeigt er bei bestimmtem Druck ein Maximum, das bei *Ne* bei etwa 1 mm, bei *H* bei etwa $1/_2$ mm liegt. Die an *He*, *Ne* und *Hg* beobachteten Erscheinungen hängen anscheinend mit der Lebensdauer der metastabilen Atome zusammen, die die anwesende Dichte der metastabilen Atome und damit die Größe der a. D. bestimmt.

Auf Grund der vom Verfasser früher abgeleiteten und von H. A. Kramers korrespondenzmäßig bestätigten quantentheoretischen Dispersionsformel kann man aus den Messungen der a. D. das relative Verhältnis der Einsteinschen Koeffizienten der Übergangswahrscheinlichkeiten der einzelnen Linien, sowie die relative Dichte der in verschiedenen Zuständen angeregten Atome und ihre Änderung mit den äußeren Bedingungen (Strom, Druck, Temperatur) bestimmen. So ergibt sich, daß regelmäßig die Übergangswahrscheinlichkeit des ersten Quantensprunges einer Serie die der höheren Glieder wesentlich übertrifft, ferner daß bei schwachem Strom die metastabilen Zustände weit zahlreicher sind als die instabilen, energetisch nahe benachbarten; mit wachsendem Strom nimmt aber die Zahl der nicht metastabilen, spontan zerfallenden Zustände rascher zu als die der metastabilen, da diese durch Elektronenstöße häufiger vernichtet werden, und schließlich, bei genügend hoher Stromdichte bildet sich z. B. zwischen den energetisch benachbarten *s*-Zuständen des Neon, die zu einem Triplet gehören, durch die wechselseitigen Stöße zwischen Elektronen und angeregten Atomen ein statistischer Gleichgewichtszustand aus, bei dem die Zahl der Atomzustände — unabhängig von ihrem metastabilen Charakter — wesentlich durch ihre Quantengewichte bestimmt ist.

1) Betreffs Einzelheiten vgl. die ausführlichere Mitteilung in den Sitzungsber. d. Pr. Akad. d. Wiss. 1926, S. 255—273.

Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gebührt für weitgehende Unterstützung der beschriebenen Versuche besonderer Dank.

Diskussion.

Herr Dorgelo: Die vom Herrn Vortragenden genannte Vernichtung der metastabilen Zustände durch Elektronenstöße ist in Übereinstimmung mit den Resultaten von Nutzeffektmessungen in der Neonsäule, sie äußert sich dabei in einer Erhöhung des Nutzeffekts mit steigender Stromstärke.

Franz Simon (Berlin), Ein neues einfaches Verfahren zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen. (Nach Versuchen gemeinsam mit F. Lange.)

Zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen benutzt man Prozesse, an denen Gase teilnehmen und zwar deswegen, weil die mit ihnen vorzunehmenden Operationen auch noch bei tiefen Temperaturen genügende Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Der fast allein verwendete Prozeß ist der der Verflüssigung bzw. Wiederverdampfung der Gase. Für die tiefsten Temperaturen kommen Wasserstoff und Helium in Betracht. Die kritische Temperatur des Wasserstoffs liegt bei ungefähr 33° abs., sein normaler Siedepunkt bei 20° und sein Schmelzpunkt bei 14°, die kritische Temperatur des Heliums ist 5,2°, sein normaler Siedepunkt 4,2°. Die Verflüssigung dieser Gase wäre nun sehr einfach, wenn es gelänge, das nächst höher siedende Gas, den Stickstoff, so weit abzupumpen, daß die kritische Temperatur des Wasserstoffs unterschritten wird, so daß er durch Druck verflüssigt werden kann, dann den Wasserstoff abzupumpen, bis die kritische Temperatur des Heliums unterschritten wird, also das sog. Stufenverfahren anzuwenden. Dies gelingt jedoch nicht. Man kann die Temperatur des Stickstoffs, der bei 80° siedet, nur bis ca. 60°, durch besondere Hilfsmittel bis 50° erniedrigen, ebenso kann man Wasserstoff nur bis maximal 9° abpumpen, so daß also zwischen Stickstoff und Wasserstoff einerseits, Wasserstoff und Helium andererseits, eine Lücke klafft. Man ist daher genötigt, zur Verflüssigung dieser beiden Gase das Linde-Verfahren anzuwenden. Dieses ist zwar für die Technik sehr brauchbar, seine Ausführung im Laboratorium bereitet jedoch große Schwierigkeiten, hauptsächlich wegen der Notwendigkeit, Kompressoren zu verwenden, die teuer sind und viel Bedienungspersonal erfordern. Beim Wasserstoff hat man noch im Nernstschen Verflüssiger



einen relativ bequem zu handhabenden Apparat zur Verfügung. Immerhin gibt es nach einer Zusammenstellung von Henning nur sechs Stellen auf der Erde, an denen Wasserstoff verflüssigt wird. Beim Helium liegen die Verhältnisse noch viel schwieriger, da außer den Kompressoren, die absolut dicht sein müssen, noch für den Kreislauf eine große Menge des kostbaren Gases benötigt wird. So kommt es, daß es trotz des Interesses an den tiefen Temperaturen bis vor kurzem nur eine Stelle, seit 2 Jahren drei Stellen auf der Erde gibt, an denen Helium verflüssigt wird.

Im folgenden soll eine Methode beschrieben werden, die es gestattet, mit den in jedem Laboratorium vorhandenen Mitteln Wasserstoff und Helium zu verflüssigen. Es wurde dabei im Prinzip wieder auf das Stufenverfahren zurückgegriffen, und zwar habe ich eine Zwischensubstanz geschaffen, die die Lücke Stickstoff—Wasserstoff wie auch Wasserstoff—Helium überbrückt. Diese Zwischensubstanz ist Adsorptionskohle, an der Wasserstoff bzw. Helium adsorbiert ist. Es wird also analog wie bei der verdampfenden Flüssigkeit die Verdampfungswärme, hier die Adsorptionswärme zur Kälteerzeugung ausgenutzt. Das Verfahren arbeitet im Prinzip (auf die Heliumverflüssigung exemplifiziert) folgendermaßen: Ein Gefäß mit Kohle befindet sich durch einen zunächst mit Helium gefüllten Zwischenraum getrennt, in einem Dewar-Gefäß, das mit flüssigem Wasserstoff gefüllt ist und dessen Druck durch Abpumpen möglichst weit erniedrigt ist. Man bringt jetzt auf die Kohle Helium unter Druck von einigen Atmosphären. Die bei der Adsorption auftretende Adsorptionswärme wird durch den Gaszwischenraum an den flüssigen Wasserstoff abgegeben. Nun entfernt man das Gas im Zwischenraum, so daß das Gefäß thermisch vollkommen isoliert ist, und pumpt jetzt das adsorbierte Helium ab, wobei infolge der aufzuwendenden Adsorptionswärme die Temperatur der Kohle sinkt. Es war von vornherein klar, daß man auf diese Weise merkliche Temperaturerniedrigungen erzielen mußte, da die Adsorptionswärmen ja recht groß sind, bedeutend größer als die Verdampfungswärmen. Es war jedoch nicht bekannt, wieviel Helium adsorbiert wird, und ob es gelingen würde, das Gas bis in die untersten Adsorptionsschichten abzupumpen, deren Adsorptionswärme ja am größten ist. Es wäre jedoch auf alle Fälle möglich gewesen, auf diese Weise die Verflüssigung des Heliums zu erzwingen. Man hätte ja bei der zunächst erzielten niederen Temperatur wiederum Kohle mit Helium unter hohem Druck sättigen können, dieses wieder abpumpen usw. Man hat es in diesem Falle eben nicht wie bei einer verdampfenden Flüssigkeit mit einem Einstoffsystem, sondern mit einem Zweistoffsystem zu tun, es ist also noch eine weitere Variable, der Druck, frei wählbar; mit anderen Worten, man hat eine unendliche Anzahl von Zwischenstoffen an der Hand. Die Versuche zeigten jedoch, daß man schon mit einer Adsorptionsstufe zum Ziele kommt.

Bei dem angestellten Versuch, den ich gemeinsam mit Herrn Dr. F. Lange ausgeführt habe, benutzten wir im ganzen nur 15 g Adsorptionskohle (AKT-Kohle der I. G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen). Wir hatten 17 Liter Helium zur Verfügung, die uns teilweise von der Auer-Gesellschaft geschenkt waren. Diese stellt das Helium aus Monazitsand her, das Gas hat als Verunreinigung nur Luft, so daß es durch einmaliges Durchleiten durch flüssigen Wasserstoff vollkommen gereinigt wird (Preis ca. 4 Mk. pro Liter). Unsere Ausgangstemperatur war 13^0 abs. Bei dieser Temperatur nahmen die 15 g Kohle bei einem Sättigungsdruck von 1,3 Atmosphären im ganzen 8 Liter Helium, unter Normalbedingungen gemessen, auf. Beim Ansetzen der Pumpe an das Kohle-Heliumgefäß sank dessen Temperatur innerhalb weniger Sekunden unterhalb 7^0 abs., wie durch das Auftreten der Supraleitfähigkeit eines im Kohlegefäß angebrachten Bleiwiderstandsthermometers festgestellt wurde. Nach einigen weiteren Minuten fiel die Temperatur bis auf unter 4^0 (wegen Bestimmung dieser Temperatur siehe später). Wir hielten uns bei dieser Temperatur eine Stunde lang, an der Kohle war jedoch noch so viel Helium adsorbiert, daß wir diese Temperatur noch hätten ca. 5 Stunden halten können. Nach Abstellen der am Helium saugenden Pumpe dauerte es noch 20 Minuten, bis der Supraleitfähigkeitspunkt des Bleis wieder überschritten wurde. Aus der weiterhin aufgenommenen Erwärmungskurve folgt unter ungünstigen Annahmen, daß die Temperatur mindestens 4^0 abs. gewesen sein mußte. Ferner war im Kohlegefäß noch ein Wasserstoffdampfdruckthermometer angebracht. Der an einem Macleodmanometer gemessene tiefste Druck war kleiner als 10^{-5} mm Quecksilber. Aus der gut bekannten Dampfdruckkurve des festen Wasserstoffs folgt, daß die tiefste Temperatur also kleiner als 4^0 abs. gewesen sein muß, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messung der Erwärmungsgeschwindigkeit.

Wenn man bedenkt, daß der Apparat noch ungünstig dimensioniert war, insbesondere nur wenig Kohle faßte, ferner daß die Ausgangstemperatur 13^0 abs. war, während man noch leicht 9^0 abs. erzielen kann, und daß man schließlich mit Sättigungsdrucken von vielen Atmo-



sphären arbeiten kann, folgt daraus, daß man die Verhältnisse noch viel günstiger als bei diesem Vorversuch gestalten kann. Wir haben augenblicklich einen Apparat in Arbeit, bei dem Vorsorge getroffen ist, daß im Kohlegefäß nun auch Helium verflüssigt werden kann und daß dieses dann von ihm thermisch isoliert in einem weiteren Gefäß aufgefangen wird, so daß man durch Abpumpen des verflüssigten Heliums nun die Temperatur noch weiter erniedrigen kann. Es ist beabsichtigt, mit dieser Apparatur eine Reihe von spezifischen Wärmen zu messen und Untersuchungen über die Supraleitfähigkeit der Metalle vorzunehmen.

Es sei noch erwähnt, daß auch die Überbrückung der Lücke Stickstoff—Wasserstoff mit einer Adsorptionsstufe gelingt. Es ist augenblicklich ein für die Verwendung in Laboratorien gedachter Apparat im Bau, dessen Dimensionen ungefähr 30 cm Durchmesser und 1 m Höhe sind. Aus unseren Versuchen folgt, daß er in einer Stufe, deren Ausführung ungefähr $1^1/_2$ Stunden in Anspruch nehmen dürfte, ca. 1 Liter flüssigen Wasserstoff liefern wird.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, möge noch betont werden, daß das hier beschriebene Verfahren mit dem bei den Absorptionskältemaschinen der Technik verwendeten nicht das Geringste zu tun hat. Bei letzterem ist der kälteerzeugende Prozeß immer die Verdampfung einer Flüssigkeit und nur die Entfernung des Dampfes über ihr geschieht durch ein Absorptionsmittel, das also in technisch bequemer Weise eine Pumpe ersetzt.

Diskussion.

Herr W. Meißner: Die schöne Idee des Herrn Vortragenden hat etwas so Bestechendes, daß ich mir, als Herr Simon mir früher von ihr erzählte, die Frage vorgelegt habe, ob man diese Idee nicht bei der Vergrößerung und Neueinrichtung des Kältelaboratoriums der Reichsanstalt benutzen könnte. Die Simonsche Idee hat vor der einmaligen Entspannung, wie sie Cailletet anwandte, zwei Vorzüge: erstens geschieht die Volumverminderung ohne Druck, so daß die Wandstärken und Massen der Apparate kleiner werden. Zweitens wird zur Abkühlung nicht nur die Ausdehnungsarbeit $\int p\,dv$ benutzt, sondern es kommt noch die innere Adsorptionswärme hinzu. Das Gemeinschaftliche mit der Cailletetschen Methode ist, daß es sich um einen einmaligen Vorgang handelt. Es fragt sich nun, ob es möglich ist, den Simonschen Prozeß zu einem kontinuierlichen zu machen. Soviel ich sehe, müßte man hierzu die Adsorptionskohle bewegen, und dies dürfte wohl auf sehr große Schwierigkeiten stoßen. Es scheint mir deshalb leider nicht wahrscheinlich, daß die Simonsche Methode die Linde-Onnessche Methode zur Herstellung größerer Mengen flüssigen Heliums, wie sie in der Reichsanstalt nötig sind, ersetzen kann, wenn sie auch für Erzeugung kleiner Kältemengen sehr geeignet sein mag.

Herr Simon: Der Prozeß läßt sich allerdings nicht, bzw. nur mit sehr großen Schwierigkeiten, zu einem kontinuierlichen gestalten. Dies ist meiner Meinung nach aber für wissenschaftliche Zwecke auch nicht notwendig, da man doch immer nur einmalig eine gewisse Menge Helium benötigt. Die Apparatur läßt sich übrigens ganz leicht auch für größere Mengen bauen, so braucht man z. B. um 1 Liter flüssiges Helium herzustellen nach einer Überschlagsrechnung eine Kohlenmenge von größenordnungsmäßig 5 Liter, bleibt also in durchaus handlichen Dimensionen.

Herr Stern: Wie wird die Kohle luftfrei gemacht?

Herr Simon: Die Kohle wird in einem Rohr ausgeglüht, das so angebracht ist, daß durch Drehung um 180° die ausgeglühte Kohle in den Apparat hineinfällt. Bei den größeren Modellen wird das Ausglühen auf andere Weise bewerkstelligt werden.

Gustav Mie (Freiburg i. B.), Über ein Linienspektrum bei Wellenlängen von mehreren Dezimetern. (Nach Messungen von E. Frankenberger.)

Im Jahre 1921 hat Herr R. Weichmann[1]) Messungen von Brechungsexponenten im Wasser bei Wellenlängen von 27 cm bis 65 cm mitgeteilt, aus denen hervorging, daß in diesem Gebiete mehrere schmale scharf begrenzte Streifen anomaler Dispersion lagen. Diese Beobachtungen blieben aber noch ziemlich rätselhaft, insofern die Streifen anomaler Dispersion sich nicht durch die Formeln der Dispersionstheorie darstellen ließen. Als ich die Beobachtungen Herrn Weichmanns von anderen Schülern nachprüfen ließ, und zwar speziell an der Stelle zwischen 50 cm und 58 cm, zeigte sich, daß zwar die beobachtete anomale Dispersion vorhanden war, daß sich aber mit verschiedenen Wasserproben keineswegs immer dieselben Werte der Brechungsexponenten ergaben. Die Eigenschaften des zur Messung verwendeten Wassers

1) R. Weichmann, Ein Bandenabsorptionsspektrum des Wassers bei Wellenlängen von mehreren Dezimetern. Ann. d. Phys. 66, 501, 1921.



waren also nicht konstant, und deswegen war es auch nicht verwunderlich, daß die Kurve Herrn Weichmanns der Dispersionsformel nicht genügte. Wahrscheinlich hat er die einzelnen Teile seiner Kurve mit verschiedenen Arten von Wasser gewonnen und so keine einheitliche Kurve bekommen. Man muß bedenken, wie außerordentlich schwierig und zeitraubend schon die Aufnahme eines einzigen Punktes der. Dispersionskurve war. Infolgedessen konnte man nicht einen einmal gefundenen Teil der Dispersionskurve wiederholt nachprüfen.

Durch die Messungen von Herrn E. Frankenberger, über die ich hier berichte, sind diese Dinge nun, wie ich überzeugt bin, völlig aufgeklärt worden. Wir hatten früher kein Gewicht darauf gelegt, das zu den Messungen verwendete Wasser besonders sorgfältig zu reinigen. Das von Herrn Weichmann benutzte Wasser hatte im allgemeinen eine Leitfähigkeit von ungefähr $20 \cdot 10^{-6}$ bis $40 \cdot 10^{-6}$. Nach unseren Kenntnissen von der Dielektrizitätskonstante in Elektrolyten war anzunehmen, daß ein so geringer Elektrolytzusatz, wie er dieser kleinen Leitfähigkeit entspricht, sich bei den Messungen noch nicht bemerkbar machen könnte. Herr Frankenberger wiederholte nun aber die Messungen mit sehr sorgfältig gereinigtem Wasser vom Leitvermögen $2 \cdot 10^{-6}$ und da zeigte sich keine Spur der anomalen Dispersion mehr. Die von Herrn Weichmann gefundenen Absorptionslinien sind also nicht dem Wasser selbst eigentümlich, sondern einem im Wasser gelösten Körper. Was für eine chemische Substanz der Träger der eigentümlichen Absorptionslinien ist, zeigte eine weitere Beobachtung von Herrn Frankenberger, er fand, daß in ursprünglich ganz reinem Wasser von normaler Dielektrizitätskonstante die anomale Dispersion auftrat, sobald es längere Zeit in einem Glasgefäß gestanden hatte. Hieraus mußte man schließen, daß die vom Wasser aus dem Glase gelösten Substanzen die Träger der Absorptionslinien sind, und Herr Frankenberger wiederholte nun die Weichmannschen Messungen in der Weise, daß er das Wasser zunächst sehr sorgfältig reinigte und es in Gefäßen aus Jenaer Glas aufbewahrte, aus welchen sich auch im Verlauf mehrerer Wochen keine an einer Leitfähigkeitsänderung bemerkbaren Stoffmengen auflösten, und daß er dann diesem ganz reinen Wasser eine winzige, aber genau bestimmte Menge eines wohl definierten Natriumsilikats zusetzte, nämlich von chemisch reinem kristallisiertem $NaHSiO_3$. In diesen sauber hergestellten Lösungen von $NaHSiO_3$ zeigte sich zwischen 52 cm und 58 cm Wellenlänge wieder eine Kurve anomaler Dispersion, und zwar waren die Messungen jetzt genau reproduzierbar. Das bewies Herr Frankenberger dadurch, daß er an derselben Stelle oder doch an sehr benachbarten Stellen der Kurve Messungen mit verschiedenen, aber in ganz gleicher Weise hergestellten, Lösungen zu verschiedenen Zeiten ausführte, gelegentlich wurde derselbe Punkt einmal mit einer Lösung, die wochenlang in einem Gefäß aus nicht löslichem Glas gestanden hatte, und ein andermal mit einer frisch hergestellten Lösung aufgenommen. Stets gaben die Messungen Resultate, die innerhalb der Fehlergrenzen, meist auf etwa 0,5 Promille übereinstimmten, und einen ganz glatten Verlauf der Kurve.

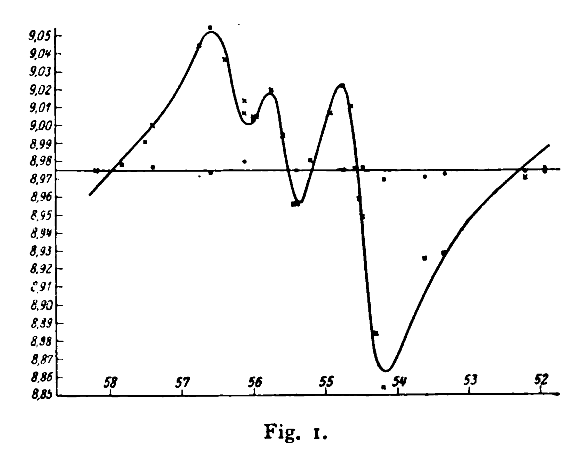


Fig. 1.

Ich zeige Ihnen nun die mit der $NaHSiO_3$-Lösung aufgenommene Kurve anormaler Dispersion zwischen 52 cm und 58 cm Wellenlänge (Fig. 1). Die durch × markierten Punkte sind mit der Lösung gewonnen, die durch ● dargestellten Punkte mit reinem Wasser. Alle Messungen sind bei nahezu 17^0 C gemacht, bei kleinen Abweichungen der Temperatur sind sie mit Hilfe des bekannten Temperaturkoeffizienten des Wassers auf die Normaltemperatur 17^0 reduziert. Man sieht, daß der Brechungsexponent des Wassers innerhalb der Fehlergrenzen einen ganz konstanten Wert 8,975 hat. Die Dispersionskurve der Lösung geht im Maximum auf der einen Seite bis etwa 9,05, auf der anderen Seite bis 8,86, das sind Abweichungen von dem Wert des reinen Wassers um rund ± 1 Proz., also, da die Messungen nahezu auf 0,5 Promille genau sind, ziemlich starke Abweichungen.

Das Interessante an dieser mit einer sauberen Natriumsilikat-Lösung gewonnenen Kurve ist nun, daß sie sich durch die gewöhnliche Dispersionsformel der Optik wiedergeben läßt. Man sieht aus dem Verlauf der Kurve ohne weiteres, daß hier drei Streifen anormaler Dispersion ganz dicht beieinander liegen und sich teilweise überdecken. Die Kurve, durch welche

die Messungen dargestellt sind, ist berechnet nach der Formel:

$$n = n_0 + A_1 \cdot \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1^2 + \beta_1^2} + A_2 \cdot \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_2^2 + \beta_2^2} + A_3 \cdot \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_3^2 + \beta_3^2},$$

wo:

$$\varepsilon_1 = 2 \cdot \frac{\nu_1 - \nu}{\nu_1}, \qquad \varepsilon_2 = 2 \cdot \frac{\nu_2 - \nu}{\nu_2}, \qquad \varepsilon_3 = 2 \cdot \frac{\nu_3 - \nu}{\nu_3}$$

die prozentualen Abweichungen der Schwingungsfrequenz ν gegen eine Resonanzschwingung ν_1, ν_2 und ν_3 bedeuten, A_1, A_2, A_3 und β_1, β_2, β_3 Konstanten, welche die Höhe und die Breite der Absorptionslinien angeben. Ich habe gerechnet mit:

$$\nu_1 = 5{,}505 \cdot 10^8; \qquad \nu_2 = 5{,}400 \cdot 10^8; \qquad \nu_3 = 5{,}330 \cdot 10^8,$$

bzw.

$$\lambda_1 = 54{,}49 \text{ cm}; \qquad \lambda_2 = 55{,}55 \text{ cm}; \qquad \lambda_3 = 56{,}29 \text{ cm},$$

$$\beta_1 = 0{,}013; \qquad \beta_2 = 0{,}0096; \qquad \beta_3 = 0{,}013,$$

$$\frac{A_1}{2 \cdot \beta_1} = 0{,}095; \qquad \frac{A_2}{2 \cdot \beta_2} = 0{,}050; \qquad \frac{A_3}{2 \cdot \beta_3} = 0{,}0475.$$

Die Konstante β gibt die Halbwertsbreite der Absorptionslinie in Bruchteilen der Wellenlänge an. Die Halbwertsbreite beträgt also bei zwei Linien 1,3 Proz. und bei einer 0,96 Proz., die Linien sind im Vergleich mit den Linien der optischen Spektren sehr breit. Die Größe $A/2\beta$ gibt die Größe des Ausschlages der Dispersionskurve nach beiden Seiten an, er beträgt bei der ersten Linie $\pm 0{,}095$, ziemlich genau 1 Proz. des mittleren Brechungsexponenten, bei den beiden anderen Linien ungefähr die Hälfte, $\pm 0{,}050$ und $\pm 0{,}0475$.

Der Maximalwert des Absorptionsindex $\varkappa$ der Lösungen an den Stellen λ_1, λ_2, λ_3 würde sich nach den Formeln der Dispersionstheorie als $A/n_0 \cdot \beta$ berechnen, also zu 0,021; 0,011; 0,0105. Die ganze Absorptionskurve ist gegeben durch:

$$\varkappa = \frac{2 \cdot A_1}{n_0} \cdot \frac{\beta_1}{\varepsilon_1^2 + \beta_1^2} + \frac{2 \cdot A_2}{n_0} \cdot \frac{\beta_2}{\varepsilon_2^2 + \beta_2^2} + \frac{2 \cdot A_3}{n_0} \cdot \frac{\beta_3}{\varepsilon_3^2 + \beta_3^2}.$$

Herr Frankenberger hat einige sorgfältige Absorptionsmessungen ausgeführt. Leider sind aber im Lecherschen System andere Energieverluste von ähnlicher Größenordnung unvermeidlich und zwar Verluste, die nicht ganz konstant zu halten und daher auch nicht genau zu ermitteln sind. So sind die gewonnenen Zahlen der Absorptionsindizes mit ziemlich großen Fehlern behaftet und lassen keinen genauen Vergleich mit den berechneten Werten zu. Immerhin hat sich zweifellos ergeben, daß erstens schon das reine Wasser bei diesen Wellenlängen eine sehr merkliche Absorption hat, was übrigens auch schon Weichmann gefunden hatte, und daß zweitens in dem gefundenen Streifen die Lösung eine beträchtlich größere Absorption zeigt. Die Differenz des Absorptionsindex der Lösung gegen den des reinen Wassers stimmt, wenn man die erwähnte Ungenauigkeit beachtet, recht gut mit dem aus der Dispersionstheorie berechneten Wert überein. Man wird in diesem Wellengebiet immer gut tun, die Absorption nicht direkt zu messen, sondern sie aus der Dispersionskurve zu berechnen.

Wenn man nun die ganze theoretisch berechnete anomale Dispersion:

$$n' = A_1 \cdot \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1^2 + \beta_1^2} + A_2 \cdot \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_2^2 + \beta_2^2} + A_3 \cdot \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_3^2 + \beta_3^2}$$

von den gemessenen Werten der Brechungsexponenten subtrahiert:

$$n - n' = n_0,$$

so ergibt sich für den Rest n_0 keineswegs ein konstanter Wert. Die Rechnung führt zu dem in Fig. 2 dargestellten Bild, in welchem die mit $\times$ bezeichneten Punkte die durch die Subtraktion gewonnenen Werte von n_0 bedeuten. Wie man sieht, liegen sie ziemlich genau auf einer glatten Linie, die von 52 cm bis 56,5 cm Wellenlänge von einer Geraden nicht merklich verschieden ist und bei längeren Wellen ein wenig nach unten abbiegt. Wenn man mit den aus der glatten Kurve Fig. 2 entnommenen Werten n_0 und mit den oben angegebenen Werten für $A_1, A_2, A_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ den Brechungsexponenten n nach der oben hingeschriebenen Formel ausrechnet, so bekommt man die in Fig. 3 dargestellte Kurve. Dieselbe Kurve wie in Fig. 3 ist auch in Fig. 1 zur Vergleichung mit den gemessenen Werten eingetragen.

Wir haben also außer der anomalen Dispersion in der Lösung auch eine starke normale Dispersion. Dies weist darauf hin, daß auf beiden Seiten von dem beobachteten System von 3 Linien noch andere Absorptionslinien liegen. Es wird die nächste Aufgabe sein, diese Linien experimentell zu erforschen und zu untersuchen, ob ein regelmäßiges Spektrum vorliegt,

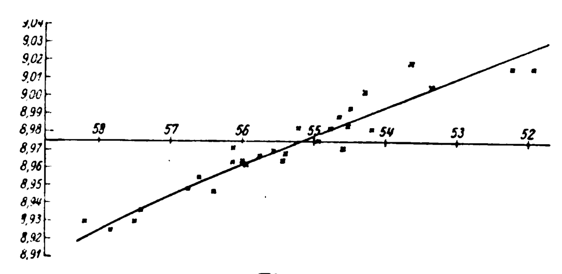


Fig. 2.

dessen Linien ähnlichen Gesetzen gehorchen, wie die schon bekannten Spektren. Außerdem ist zu untersuchen, was für Teilchen es sind, die dieses Absorptionsspektrum liefern. Erst wenn diese Fragen erledigt sind, wird es möglich sein, theoretische Untersuchungen anzuschließen.

Indessen stellen sich der experimentellen Durchführung der Untersuchung noch erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Die wichtigste

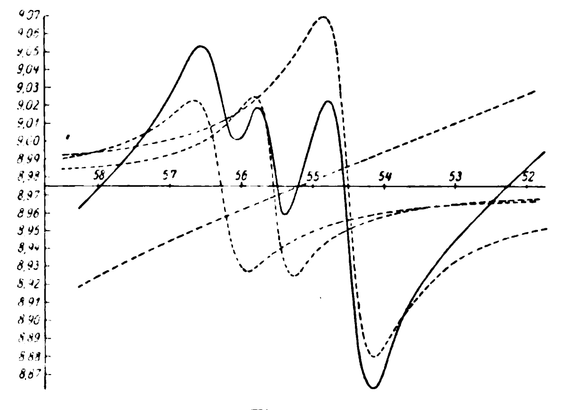


Fig. 3.

Forderung, die man an den experimentellen Apparat stellen muß, ist, daß die Schwingungen des Oszillators über die ganze Dauer einer Messungsreihe, d. h. über mehrere Stunden, absolut konstant bleiben, vor allem in der Frequenz, aber womöglich auch in der Intensität. Um eine lange anhaltende Konstanz der Frequenz sicherzustellen, hat Herr Frankenberger mit derselben Art kleiner Löschfunkenoszillatoren gearbeitet, die schon Herr Weichmann gebraucht hat, und die sich sehr gut bewährt haben. Es ist ihm durch geeignete Maßnahmen gelungen, zu erreichen, daß die Intensität der Schwingungen um weniger als 1 Proz. schwankt und innerhalb mehrerer Stunden konstant bleibt. Aber einen großen Übelstand hat der Löschfunkenoszillator, weil der Funke in Leuchtgas übergehen muß. Die Funkenstrecke, die ja außerordentlich klein ist, kleiner als 0,1 mm, wird durch den aus dem Leuchtgas abgeschiedenen Kohlenstoff nach einiger Zeit so verschmiert, daß sie unbrauchbar wird, und dieses unangenehme Ereignis tritt oft ein, ehe eine Messungsreihe beendet ist, da in jeder Messungsreihe mehrere Resonanzkurven aufgenommen werden müssen, jede mit einer größeren Zahl von Punkten. Bisher hat Herr Frankenberger bei jeder Einzelmessung den Funken 2 bis 3 sec gehen lassen müssen, um einen genügenden Ausschlag des mit dem Thermoelement verbundenen Galvanometers zu bekommen. Es soll nun angestrebt werden, mit einer Funkendauer von einigen Zehntel Sekunden auszukommen. Nur wenn uns dies gelingt, können die Punkte einer Dispersionskurve schneller hintereinander aufgenommen werden und können wir hoffen, die oben aufgeworfenen Fragen in nicht gar zu langer Zeit zu beantworten.

Die Untersuchungen, über die ich berichtet habe, sind durch die Unterstützung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik ermöglicht worden, dessen Direktorium ich auch bei dieser Gelegenheit meinen wärmsten Dank aussprechen möchte.

Diskussion.

Herr Fürth: Mit einer von mir vor einiger Zeit angegebenen Methode hat Herr Pechhold in Prag Dielektrizitätskonstantenmessungen an Elektrolytlösungen angestellt und zwar für sehr lange Wellen (50 per Sek.). Die Resultate stehen für nicht zu große Konzentrationen in Übereinstimmung mit Versuchen von Sommer (Berlin), der mit einer Wellenlänge von etwa 100 m gearbeitet hat, woraus hervorgeht, daß im Gebiete der Wellen von 100 m aufwärts eine Dispersion nicht auftritt.

A. Goetz (Göttingen), Untersuchungen über den glühelektrischen Elektronenaustritt bei Zustandsänderungen des Kathodenmaterials.

Die Untersuchungen, über welche demnächst ausführlich in der Zeitschrift für Physik berichtet werden wird, gehen von dem Bestreben aus, eine Klärung der theoretischen Vorstellung über den glühelektrischen Elektronen- und Ionenaustritt zu geben. Sie bilden eine Fortsetzung



der früheren Untersuchungen des Verf. (Phys. Zeitschr. **24**, 377 ff., 1923) mit verbesserten experimentellen Mitteln und eine Kontrolle und Erweiterung der Seiligerschen Messungen (Diss. Berlin 1926).

Es wird angestrebt die Klärung der Frage nach dem Einfluß der Existenz des Raumgitters auf die glühelektrischen Konstanten, insbesondere der Austrittsarbeit, die Feststellung, ob die allgemeine Dushmansche Konstante entsprechend der Theorie von Sackur und Tetrode abhängig von der Phasenänderung des Kathodenmaterials ist und in welcher Weise die Austrittsarbeit in binären Legierungsreihen parallel mit anderweitig bekannten elektrischen Erscheinungen verläuft. Außerdem soll ein experimenteller Beitrag zu der Frage gebracht werden, ob es berechtigt ist, im thermodynamischen Sinne die Glühelektronen als Dampf zu behandeln, der im Falle des Sättigungsstromes mit dem Kathodenmaterial im Gleichgewichtszustand sich befindet. Die rein thermodynamischen abgeleiteten Theorien (z. B. Richardson, Wilson, v. Laue, Schottky u. a. m.) fußen auf der Clausius-Clapeyron Gleichung, sie fordern dementsprechend, daß im Falle einer Änderung des Aggregatzustandes keine Unstetigkeit des Sättigungsstromes erfolgen dürfte.

Es wird eine Apparatur beschrieben, welche gestattet mittelst eines Hochvakuumofens bei Drucken von etwa 10^{-6} mm die Schmelztemperaturen von Metallen zu überschreiten, deren Schmelzpunkt so hoch liegt, daß eine meßbare Elektronenemission schon während des festen Zustandes vorhanden ist. Außerdem sind Vorrichtungen vorgesehen, welche gestatten, die Emission des bedeutend stärker emittierenden Ofenmaterials von der des zu untersuchenden Schmelzgutes zu trennen, ferner unmittelbar unter der emittierenden Oberfläche die Temperatur bis auf $0,1^0$ genau zu messen, und den Temperatur-Elektronenstrom-Verlauf koordiniert photographisch zu registrieren. Die bisher erhaltenen Resultate an Elektrolytkupfer, Feingold und Feinsilber ergeben nun, daß im Augenblick des Schmelzens eine unter Umständen sehr erhebliche, aber reproduzierbare Unstetigkeit des Sättigungsstromes auftritt, derart, daß das geschmolzene Metall eine größere Elektronenemission aufweist, als das feste bei der gleichen Temperatur. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß diese Vergrößerung der Emission verursacht ist durch eine Herabsetzung der glühelektrischen Austrittsarbeit, die in ihrer Wirkung die gleichzeitig auftretende Verringerung der Basiskonstanten des Emissionsgesetzes bedeutend überwiegt.

Diskussion.

Herr Schottky: Ich möchte Herrn Goetz zu den schönen Ergebnissen seiner schwierigen Messungen beglückwünschen. Wenn über diese Resultate experimentelle Übereinstimmung erzielt wird, so haben wir darin, wie mir scheint, eine der wichtigsten Bereicherungen unserer tatsächlichen glühelektrischen Erkenntnisse zu sehen.

Was die Konsequenzen für die thermodynamische oder Elektronendampfdruck-Theorie der Glühemission betrifft, so scheint es mir jedoch, daß die Resultate von Herrn Goetz gerade das ergeben haben, was man im allgemeinen Fall zu erwarten hatte, wenn diese Dampfdrucktheorie richtig ist. Es ist ja der Elektronendampfdruck nicht wie der gewöhnliche Dampfdruck durch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung oder ähnliche Ansätze vollkommen bestimmt, sondern es ist noch eine elektrische Freiheit vorhanden, die sich schon darin äußert, daß im Gleichgewichtsdampfraum über dem Glühkörper das elektrische Potential und damit der Dampfdruck von Ort zu Ort variieren kann. Eine solche Verschiedenheit des Potentials kann aber auch, ohne daß man mit thermodynamischen Sätzen in Widerspruch kommt, zwischen den äußeren Oberflächen zweier im Umwandlungsgleichgewicht stehender Phasen angenommen werden; dem entspricht eine Verschiedenheit der Dampfdrucke und damit gerade der Sprung im Emissionsstrom, dessen Existenz uns Herr Goetz soeben experimentell demonstriert hat.

E. Rupp (Göttingen), Über die Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichts.

Das Leuchten des abklingenden Kanalstrahls von Wasserstoffkanalstrahlen zeigt eine ausgeprägte Polarisation. Es ist bei senkrechter Anvisierung des Strahls stets die Intensität des parallel zum Kanalstrahl polarisierten Anteils größer als die Intensität des senkrecht zum Kanalstrahl polarisierten: Polarisationsverhältnis $J\frac{\perp}{\parallel} < 1$. Da an quantitativen Kenntnissen des Polarisationsverhältnisses nur die Untersuchungen von Stark und Lunelund an Wasserstoffkanalstrahlen im Umladeleuchten vorliegen, wurde hier die Aufgabe gestellt, das Polarisationsverhältnis der Linien der drei einfachsten Atome Wasserstoff, Helium und Lithium im Abklingleuchten zu untersuchen, wenn also keine Störungen der Lichtemission mehr vorkommen. Die Messungen wurden nicht nur unter senkrechter Anvisierung zum Strahl ausgeführt, sondern es wurde das ganze Strahlungsdia-

gramm unter verschiedenen Visionswinkeln aufgenommen.

Die Untersuchungsmethode bestand in photographischer Photometrierung des abklingenden Kanalstrahls. Durch einen vorgesetzten Kalkspat vor den Spalt eines lichtstarken Steinheilschen Spektralapparats wurde auf der photographischen Platte der außerordentliche Strahl und der ordentliche Strahl übereinander aufgenommen. Um die Polarisation durch die Apparatur zu eliminieren, wurden besondere Vergleichsaufnahmen mit unpolarisiertem Glimmlicht gemacht. Die Orientierung des Kalkspats unter verschiedenem Winkel zur Strahlrichtung war die folgende:

Die x-Achse des Koordinatensystems falle mit der Geschwindigkeitsachse v des Kanalstrahls zusammen, die y-Achse gehe nach hinten, z nach oben. Dann sind die Schwingungsrichtungen bei Visierung in Richtung v $ao \parallel z$ und $o \parallel y$, beide $\perp x$. Bei Anvisierung zum Strahl schwingt ao wieder $\parallel z$ und $o \parallel x$.

Auf Einzelheiten der experimentellen Ausführung sei nicht weiter eingegangen[1]), sondern gleich die Ergebnisse berichtet: Bei Wasserstoff wurden zwei Strahlungsdiagramme aufgenommen, eines bei einer Strahlgeschwindigkeit $3 \cdot 10^7$ cm/sec und eines bei einer Geschwindigkeit $6{,}4 \cdot 10^7$. Untersucht wurden die Linien H_β und H_γ. Das Polarisationsverhältnis scheint für H_β kleiner zu sein als für H_γ, doch liegen die Unterschiede fast noch innerhalb der Meßfehler. Die Messungen zeigen: Im Abklingleuchten nimmt das Verhältnis $J\frac{ao}{o}$ stetig ab mit wachsendem Visionswinkel vom Wert der Gleichheit für 10^0 bis auf 0,7 bei der Geschwindigkeit $3 \cdot 10^7$ cm/sec, bzw. 0,65 bei der größeren Geschwindigkeit $6{,}4 \cdot 10^7$ für den Winkel 90^0. Eine Aufnahme unmittelbar in Strahlrichtung wurde nicht gemacht, da in diesem Falle die durch die Kanalbohrung scheinende Intensität des Entladungsrohres gestört hätte. Diese Ergebnisse an Wasserstoffkanalstrahlen entsprechen denen Starks, nur ist hier der Polarisationsgrad größer, da wir Abklingleuchten haben.

Bemerkenswerte Polarisationsverhältnisse zeigen Lithium und Helium, bei denen Linien verschiedener Serien zur Messung kamen. Bei dem Diagramm der Lithiumlinie $2p - 3d$ nimmt das Polarisationsverhältnis wieder ab vom Wert 1 auf 0,7 bei Anvisierung unter 90^0. Ganz andere, nur geringere Polarisationsverhältnisse lassen die Linien $1{,}5\,s - 2p$ und $2p - ms$ ($m = 3{,}5$; $4{,}5$) erkennen. Die Polarisation ist nur gering, sie fällt von 1 auf 0,9.

1) Ausführliche Veröffentlichung erscheint in den Ann. d. Phys.

Entsprechende Ergebnisse wurden auch bei Helium gefunden und zwar sowohl für Orthohelium- wie für Parheliumlinien. Die Linien $2p - 4s$ und $2S - 3P$, $2P - 4S$ zeigen nur geringe Polarisation, die von 1 auf 0,9 sinkt. Alle diese Werte sind untereinander so wenig verschieden, daß sie durch ein einheitliches Strahlungsdiagramm veranschaulicht werden können. Wieder entsprechend zur Lithiumlinie $2p - 3d$ zeigen die Linien $2p - md$ ($m - 3, 4, 5$) und $2P - mD$ ($m - 4, 5$) des Heliums eine ziemlich große Polarisation. Der Wert des Polarisationsverhältnisses fällt von 1 auf 0,74 für die Orthoheliumlinien und auf 0,8 für Parhelium. Unterschiede für die verschiedenen Linien einunddderselben Serie liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Die Ergebnisse lassen sich zusammenfassen: Bei Anvisierung des Kanalstrahls unter einem Winkel von 90^0 ist der parallel zum Kanalstrahl polarisierte Anteil des abklingenden Kanalstrahllichts größer als der senkrecht zum Kanalstrahl polarisierte. Der Unterschied ist am größten für Wasserstoff der größeren Geschwindigkeit (0,65), recht beträchtlich für die Linie $2p - 3d$ des Lithiums (0,70) und für die Serien $2p - md$ und $2P - mD$ von Ortho- und Parhelium (0,74 bzw. 0,80). Für die Linien $1{,}5\,s - mp$ und $2p - ms$ des Lithiums, $2p - 4s$ des Orthoheliums und $2S - 3P$, $2P - 4S$ des Parheliums ist die Polarisation sehr gering (0,9).

Eine Deutung der Ergebnisse wird in erster Linie auf die Ursachen der Polarisation einzugehen haben. Da im Beobachtungsraum keine äußeren Kräfte auf die leuchtenden Atome ausgeübt werden (durch Kompensation des erdmagnetischen Feldes ist die einzige in Betracht kommende äußere Kraft ausgeschaltet), muß die Ursache der Polarisation bereits im Erzeugungsraum gesucht werden. Die Anregung der im Beobachtungsraum abklingenden Atome wird nun hauptsächlich im Kanal der Röhre erfolgen. Da die Metallteile des Kanals aber geerdet sind, kommen elektrische und magnetische Kräfte der Entladungsspannung nicht in Frage. So bleiben nur die Kräfte, die die bewegten geordneten Atome bei Zusammenstößen einerseits mit ruhenden Molekülen, andererseits mit freien Elektronen erfahren. Die Atome des Kanalstrahls werden also durch Zusammenstöße mit ungeordneten Molekülen oder mit freien Elektronen zum Leuchten erregt.

Damit treten diese Versuche in Analogie zu den Kossel-Skinnerschen Versuchen, ungeordnete Atome durch einen gerichteten Elektronenstrahl zu polarisiertem Leuchten zu erregen. Daß das Leuchten des abklingenden Kanalstrahls polarisiert ist, spricht dafür, daß man es hier mit einer Art Umkehrung der Kossel-

Skinnerschen Versuche zu tun hat: Geordnete Atome fliegen in ungeordnete Moleküle oder Elektronen hinein und werden dabei zu polarisiertem Leuchten erregt. Ob die Anregung zu polarisiertem Leuchten durch Zusammenstoß der geordneten Atome mit Molekülen oder mit Elektronen stattfindet, kann noch nicht entschieden werden. Die größere Dichte der Moleküle im Kanal gegenüber der Dichte der freien Elektronen macht Anregung der geordnet fliegenden Atome durch Zusammenstöße mit ungeordneten Molekülen wahrscheinlicher. Für die Auffassung, daß die Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichts als Umkehrung der Kossel-Skinnerschen Versuche zu deuten ist, sprechen auch die bisherigen Versuche Skinners, der für die Serientypen des Quecksilbers $2\,P - mD$ und $2\,p - md$ und deren Kombinationen die größte Polarisation findet, dagegen gar keine Polarisation für $2\,p - ms$ und $2\,P - mS$ entsprechend dem hier vorgetragenen Befund. Ferner liegt bei seinen Messungen das Maximum der Polarisation parallel zum anregenden Elektronenstrahl.

Eine theoretische Deutung der Ergebnisse, sowohl derjenigen am abklingenden Kanalstrahllicht wie der Anregungsversuche mit parallelen Elektronenstrahlen kann die einfache Kosselsche Theorie, die nur die Energieverhältnisse zwischen dem emittierten Lichtquant und der Stoßenergie betrachtet, nicht leisten. Ebenso scheint eine Erklärung aus dem Korrespondenzprinzip unter Zurückführung der Polarisation auf die inneren Quantenzahlen auf Schwierigkeiten zu stoßen. So sind bei den Kanalstrahlversuchen bei Helium auch Einfachlinien polarisiert.

Eine Untersuchung der von Skinner durch parallelen Elektronenstoß angeregten Quecksilberatome auf ihren Polarisationszustand im Abklingleuchten des Kanalstrahls wird weitere Aufklärung schaffen können. Ferner läßt sich die hier vertretene Auffassung über die Entstehung des polarisierten Leuchtens im Kanalstrahl dadurch prüfen, daß man einen parallelen Atomstrahl nicht leuchtender Atome in eine Schar ungeordneter Elektronen fliegen läßt und den Polarisationszustand der hierbei angeregten Atome untersucht.

Diskussion.

Herr Pringsheim-Berlin: 1. Meines Wissens haben vor Skinner, Foote und Mohler im *Hg*-dampf Polarisation bei Erregung durch Elektronenstoß beobachtet, und zwar gerade an der Resonanzlinie, also einer Kombination $S \rightarrow P$, und im umgekehrten Sinne als hier angegeben wurde.

2. Im Berliner Laboratorium sind von Herrn Leman Versuche über die Polarisation von *H*-Kanalstrahlen Licht angestellt worden, wobei im Beobachtungsraum derselbe Druck von ca. 10^{-2} mm herrschte wie im Erzeugungsraum; es wurde starke Polarisation beobachtet, so lange der Wasserstoff rein war, sobald aber durch Spuren von Hahnfettdämpfen u. dergl. neben der Balmerserie Kohlenwasserstoffbanden in der Emission erschienen, verschwand auch in den Balmerlinien die Polarisation vollständig.

Herr Rupp: Wie gesagt, wurden *Hg*-Kanalstrahlen noch nicht untersucht, so daß nicht gesagt werden kann, ob ein Widerspruch zu Foote und Mohler vorliegt.

Herr Kirchner-München: Ich möchte den Herrn Vortragenden fragen, in welchem Abstand vom Spalt und bei welchem Druck im Beobachtungsraum die Messungen durchgeführt worden sind. Die Resultate des Herrn Vortragenden stehen nämlich in einem gewissen Widerspruch zu Messungen der Herren Döpel und v. Hirsch über denselben Gegenstand. Diese Herren haben festgestellt, daß die Polarisation bei der Abklingung völlig verschwindet, wenn die Neuanregung möglichst weit herabgedrückt wird. Dasselbe ergibt sich übrigens nach Versuchen von Herrn Wierl im Wienschen Institut in München für die Intensitätsdissymmetrie des Starkeffekts, die bekanntlich Bohr in Zusammenhang mit der Polarisationsfrage gebracht hat. Nach den Versuchen der genannten Herren existieren beide Effekte (Polarisation und Dissymmetrie!) nur so lange, als sich das leuchtende Atom durch ein ruhendes Gas hindurchbewegt.

Herr Rupp: Das Vakuum im Beobachtungsraum wurde nicht besonders gemessen, es war nach dem Aussehen des abklingenden Kanalstrahls und nach meiner sonstigen Kenntnis der verwendeten Röhre etwa $^1/_{1000}$ mm *Hg* oder weniger, bei Lithium infolge von Joddämpfen aus der Salzanode wohl etwas mehr. Um möglichste Intensität zu erhalten, wurde das Leuchten unmittelbar am Spaltende untersucht. Wenn sich in der erwähnten Untersuchung keine Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichts zeigte, so könnte das z. B. an den von Herrn Pringsheim erwähnten Kohlenwasserstoffen liegen. Sehr wohl kann für die Polarisation aber auch die Kanalform eine wesentliche Rolle spielen, da diese die Anregungsbedingungen festlegt. Der von mir verwendete Kanal war sehr lang mit eingesetzten Zwischenblenden[1]), so daß nur solche Atome in den Beobachtungsraum gelangen, die bereits vor ihrer Erregung parallel zur Kanal-

[1]) Siehe Ann. d. Phys. **73**, 4, 1924 (Fig. 1).

achse laufen. Auch war Kompensation des erdmagnetischen Feldes durchgeführt[1]).

1) Anmerkung bei der Korrektur: Daß das Abklingleuchten von Wasserstoffkanalstrahlen teilweise polarisiert ist, zeigen auch Versuche von K. L. Hertel, Proc. Nat. Acad. **12**, 440, 1926.

Fritz Kirchner (München), Experimentelle Untersuchungen über die Richtungsverteilung der von Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen.

Es wird über die Weiterführung der in dieser Zeitschr. **27**, 385, 1926 kurz beschriebenen Untersuchungen zu der Frage berichtet: wie hängt die Emissionsrichtung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen mit dem Polarisationszustand der Strahlung zusammen? Diese Frage hängt ihrerseits eng zusammen mit der Grundfrage nach dem Wesen der Elementarprozesse, die der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie zugrunde liegen. Da Elektronen entweder in einem photoelektrischen oder in einem Comptonschen Streuprozeß ausgelöst werden können, zerfällt die Untersuchung in zwei Teile: der eine behandelt den Photoeffekt, der andere den Comptoneffekt.

Beim Photoeffekt im Gebiet des sichtbaren Lichts haben Elster und Geitel und ferner Pohl und Pringsheim festgestellt, daß unter gewissen Versuchsbedingungen der Effekt parallel zum elektrischen Vektor der Strahlung stärker auftritt als in der Richtung senkrecht dazu. Dieses Resultat ist im Gebiete der Röntgenstrahlen qualitativ von C. T. R. Wilson wiedergefunden und von F. W. Bubb beim Photoeffekt polarisierter Röntgenstrahlen in Luft quantitativ erweitert worden. Bubb hat festgestellt, daß sich für die Photoemission polarisierter Röntgenstrahlung, gemessen in der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung eine ähnliche Verteilungskurve ergibt, wie sie Bothe und Auger bei unpolarisierter Strahlung, gemessen in einer die Strahlrichtung enthaltenden Ebene gefunden haben. Wenn man nun für die Abweichung von der mittleren Emissionsrichtung in analoger Weise, wie es Bothe und ähnlich auch Bubb zur Deutung ihrer Versuche getan haben, einfach die Eigenbewegung des Elektrons im Atom vor der Auslösung verantwortlich macht und die kinetische Energie dieser Eigenbewegung gleich der Ablösungsarbeit setzt, so kommt man zu dem Resultat, daß die Konzentration der Emissionsrichtungen sowohl von der Wellenlänge der absorbierten Strahlung, als auch bei festgehaltener Wellenlänge stark von der Ablösungsarbeit, also von der Ordnungszahl des absorbierenden Atoms, abhängen sollte.

Zur experimentellen Untersuchung dieser Frage ist allein brauchbar — im wesentlichen aus Intensitätsgründen — die Wilsonsche Nebelkammermethode. Bezüglich der Versuchsanordnung vgl. die oben zitierte Notiz dieser Zeitschr. **27**, 386, 1926. Die Röntgenstrahlung wird wie früher durch Streuung unter 90° linear polarisiert; dabei bleibt ein gewisser Betrag unpolarisiert. Dieser unpolarisierte Betrag ist zurückzuführen einesteils auf kleine Abweichungen vom Streuwinkel 90° infolge der endlichen Ausdehnung des Streukörpers und andernteils auf Mehrfachstreuung infolge der endlichen Dicke des Streukörpers. Der erste Teil läßt sich aus den geometrischen Bedingungen leicht errechnen, er beträgt für die vorliegenden Versuche 5 Proz.

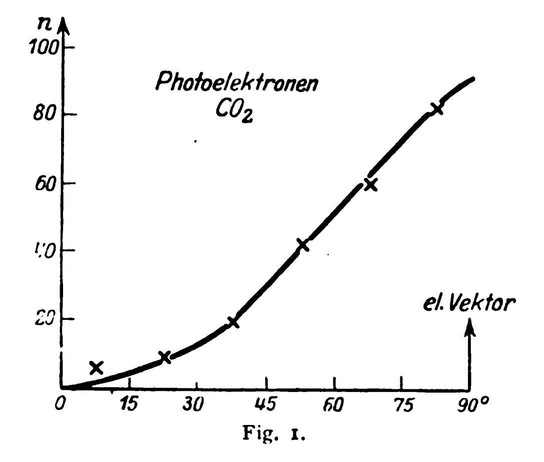


Fig. 1.

Den zweiten Teil haben Compton und Hagenow experimentell zu 15 Proz. bestimmt, so daß schließlich 80 Proz. der Gesamtstrahlung als linear polarisiert betrachtet werden müssen.

Zur Auswertung der Aufnahmen ist der Winkel zwischen der Anfangsrichtung der Spuren und einer festen Richtung in der Ebene der photographischen Platte zu messen. Auf die Vorsichtsmaßregeln, die man bei der Auswertung beobachten muß, kann hier nicht näher eingegangen werden.

Alle Einzelmessungen habe ich jeweils zusammengefaßt: zunächst durch Reduktion auf einen Quadranten und dann durch Aufteilung des Quadranten in 6 Winkelbereiche zu 15°. Die Zahl der in die einzelnen Winkelbereiche fallenden Spuren wurde schließlich als Ordinate in ein Diagramm eingetragen. Die in dieser Weise gewonnene Fig. 1 stellt die Auswertung einer größeren Anzahl Aufnahmen des Photoeffekts in CO_2 dar. Ich habe dieses Gas mit kleiner Ablösungsarbeit der K-Elektronen deswegen gewählt, weil es am leichtesten frei von schweren

Verunreinigungen zu beschaffen ist. (Bei Wilson-Aufnahmen mit atmosphärischer Luft macht sich nämlich der Argongehalt der Luft wegen der raschen Zunahme der Strahlenabsorption mit der Ordnungszahl schon stark bemerkbar — die Meßresultate von F. W. Bubb sind demnach auch als eine Überlagerung des Photoeffekts an Stickstoff und Sauerstoff mit dem Photoeffekt an Argon aufzufassen.) Auch bei

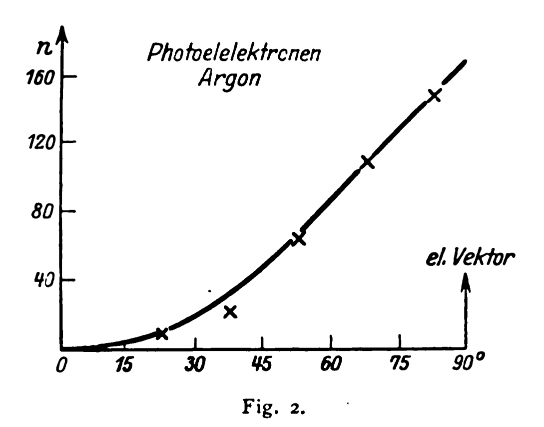


Fig. 2.

diesen Aufnahmen in CO_2 lieferte eine Trennung der Spuren in lange und kurze dasselbe Resultat, über das ich schon früher[1]) bei Aufnahmen in atmosphärischer Luft berichtet hatte, nämlich Unabhängigkeit der Konzentration von der Länge der Spur, d. h. von der Wellenlänge. Wir wenden uns jetzt zu der zweiten Frage, nach der Abhängigkeit der Konzentration von der Ablösungsarbeit, also von der Ordnungszahl. Ich habe als Gas mit wesentlich größerer Ablösungsarbeit Argon[2]) gewählt. Fig. 2 zeigt die Auswertung von etwa 450 Photoelektronenspuren in Argon. In Fig. 3 sind die Kurven von CO_2 und Argon durch Reduktion auf gleiche Gesamtzahl aller Spuren auf denselben Maßstab gebracht. Außerdem habe ich noch die ebenso reduzierten Meßresultate von F. W. Bubb in atmosphärischer Luft in das Diagramm eingetragen. Dieses zeigt praktisch Übereinstimmung der Messungen an Argon einerseits und an CO_2 anderseits. Wollte man die Verteilungsbreite der Emission in der oben angedeuteten Weise berechnen, in analoger Weise, wie es Bothe zur Deutung seiner Versuche an unpolarisierten Strahlen tun konnte[3]), so würden sich die Winkelbereiche innerhalb deren bei Argon einerseits und bei CO_2 anderseits die gesamte Emission liegen müßte, wie etwa 2 : 1 verhalten müssen; das widerspricht aber dem Ergebnis des Versuchs.

Eine andere, freilich wenig begründete Hypothese zur Deutung der Richtungsverteilung, die aber den experimentellen Tatsachen weitgehend gerecht wird, ist kürzlich von Perrin und Auger vorgeschlagen worden: Die Wahrscheinlichkeit der Emission soll proportional dem Quadrat der Projektion des elektrischen Strahlungsvektors auf die augenblickliche Bewegungsrichtung des Elektrons im Atom sein. Diese Hypothese liefert offenbar ohne besondere Schwierigkeiten die Unabhängigkeit der Konzentration von der Wellenlänge und der Ablösungsarbeit. Wenn man weiter eine kreisförmige Bewegung der hier in Frage kommenden K-Elektronen annimmt, dann führt die Hypothese zu einer Sinusquadrat-Verteilung. Ich habe mich nun bemüht, die Sinusquadratkurve (strichpunktiert) so weit wie möglich an das Experiment anzugleichen. Es bleibt aber stets noch eine Abweichung, die nach beiden Seiten wesentlich größer als die mittlere Fehlergrenze der statistischen Methode ist. Wesentlich besser gleicht sich den experimentellen Punkten die $\sin^3$-Kurve an (ausgezogene Kurve); aber auch die $\sin^4$-Kurve würde noch mit dem Beobachtungsresultat verträglich sein.

Zusammenfassend läßt sich über das Ergebnis beim Photoeffekt sagen, daß sich in dem untersuchten Bereich die Verteilungskurve als

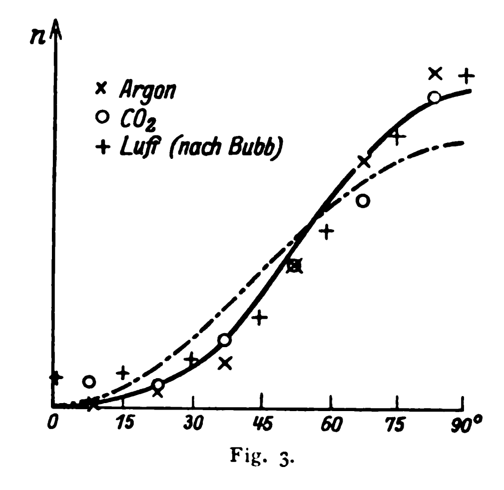


Fig. 3.

unabhängig von Wellenlänge und Ablösungsarbeit erweist; die Verteilungskurve läßt sich angenähert durch die 3. Potenz einer Sinusfunktion darstellen.

Der zweite Teil behandelt die weitere Untersuchung des Comptoneffektes an polarisierten Röntgenstrahlen. Bei der theoretischen Behandlung des Comptoneffekts rechnet man

1) Physik. Zeitschr. **27**, 388, 1926.

2) Für die Überlassung des Argons bin ich der Gesellschaft Linde in Höllriegelskreuth bei München zu bestem Dank verpflichtet.

3) Zeitschr. f. Phys. **26**, 78, 1924 und Handb. d. Physik, Bd. 23, S. 362 u. Abb. 20, S. 356.

mit praktisch freien Elektronen; das bedeutet aber, daß die Eigenbewegung des Elektrons im Atom vernachlässigt wird. Infolgedessen kommt für die Auslösung des Elektrons nach klassischer Betrachtungsweise nur die elektrische Kraft in Richtung des elektrischen Vektors und der Strahlungsdruck als Impuls in der Strahlrichtung in Frage. Auf der photographischen Platte sollten demnach nur Emissionsrichtungen parallel zum elektrischen Vektor auftreten[1]).

Die Fig. 4, die die Auswertung von Streuaufnahmen in Luft darstellt, zeigt das prinzipiell schon früher[2]) angegebene Resultat: Häufung in Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor. Die beobachtete Richtungsverteilung ist theoretisch verständlich, sobald die Gültigkeit

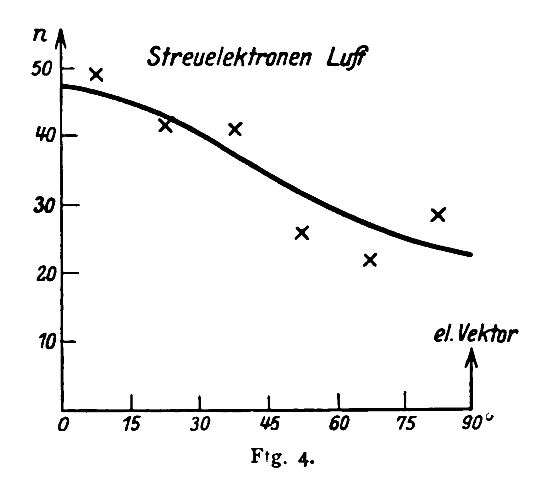


Fig. 4.

des Impulserhaltungssatzes für den Comptonschen Elementarprozeß gefordert wird und man außerdem daran denkt, daß die Streustrahlung linear polarisierter Röntgenstrahlen ein Maximum aufweist in der Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor. Die Rechnung liefert bei Annahme der Debyeschen Intensitätsverteilung der Streustrahlung die Verteilungskurve $n = \text{const} \times (1 + \cos^2 \varphi)$, die in die Fig. 4 eingezeichnet ist. Die Abweichungen von dieser Kurve liegen innerhalb der Fehlergrenzen der statistischen Methode.

Die experimentell gefundene Emissionsverteilung der Streuelektronen in bezug auf den elektrischen Vektor kann also befriedigend dargestellt werden, wenn die Gültigkeit des Impulserhaltungssatzes für den Elementarprozeß verständlich gemacht wird. Dies scheint ja nach den schon vorliegenden Ansätzen von Dirac[3]) in der Tat der neuen Quantenmechanik zu gelingen.

1) Mit der genauen rechnerischen Behandlung dieser Frage befaßt sich eine Arbeit von G. Beck, Zeitschr. f. Phys. 38, 144, 1926.
2) Zeitschr. f. Phys. 27, 385, 1926.
3) Dirac, Proc. Roy. Soc. A. 111, 405, 1926.

Diskussion.

Herr Wigand: Ich möchte fragen, ob der Herr Vortragende etwas aussagen kann über den Einfluß der Wellenlänge auf diesen Richtungseffekt bei den Luftgasen. Welche Verhältnisse sind zu erwarten, wenn man von der Röntgenstrahlung zu der wesentlich härteren Höhenstrahlung übergeht?

Herr Pringsheim: Beim selektiven Photoeffekt an Metallen ist es nicht, wie Herr Kirchner angedeutet zu haben scheint, Elster und Geitel oder Pohl und mir gelungen eine Vorzugsrichtung in der Emission der Elektronen parallel zum elektrischen Vektor nachzuweisen, sondern allein das Auftreten eines Maximums in der Zahl der Elektronen, wenn der elektrische Lichtvektor eine Komponente senkrecht zur Metallfläche besitzt.

Herr Kirchner: Bezüglich der Frage von Herrn Wigand kann auf die entsprechenden Stellen des Textes verwiesen werden, die wegen Zeitmangels im Vortrag weggelassen wurden. Ob die Extrapolation auf Höhenstrahlung erlaubt ist, ist natürlich sehr fraglich.

Herrn Pringsheim möchte ich antworten, daß mein Schluß — „der photoelektrische Effekt tritt in Richtung des elektrischen Vektors stärker auf, als in der Richtung senkrecht dazu“ — durch die fraglichen optischen Versuche doch wohl ziemlich nahegelegt wird.

Arthur Korn (Berlin), Neue Fortschritte mechanischer Theorien in Physik und Chemie.

Die Ansprüche, welche an eine mechanische Theorie gestellt werden, sind im allgemeinen größer, als die Ansprüche, welche man an Theorien mit nicht mechanischen Hypothesen stellt. Wenn irgendwelche Erscheinungen lediglich als Bewegungserscheinungen ein und derselben Materie dargestellt werden sollen, muß man mit einem mechanischen Grundprinzip und Anfangsbedingungen zu einer Anfangszeit auskommen. In früherer Zeit war man noch anspruchsvoller, indem als mechanisches Grundprinzip unweigerlich das Grundprinzip der klassischen Mechanik gefordert wurde, das wir als Prinzip von D'Alembert oder Prinzip der kleinsten Aktion oder anders bezeichnen mögen. Eine solche starre Forderung ist zweifellos unberechtigt. Das Prinzip der klassischen Mechanik ist induktiv aus der Untersuchung von Bewegungen gewonnen, deren Geschwindigkeiten unterhalb

gewisser Grenzen liegen, eventuell aus der Untersuchung von Schwingungen, deren Schwingungsdauern oberhalb einer gewissen Grenze liegen. Es wäre ganz unwissenschaftlich, ein solches Prinzip von vornherein auf Bewegungen beliebiger Geschwindigkeiten, auf Schwingungen beliebig kleiner Schwingungsdauer auszudehnen. Vielmehr ist das klassische Prinzip der Mechanik als ein Näherungsprinzip zu betrachten, das sehr wohl gewisser Korrekturen fähig sein kann, wenn man mit den Geschwindigkeiten gewisse Grenzen überschreitet, mit Schwingungsdauern unterhalb einer gewissen Grenze herabgeht.

Für eine mechanische Theorie der elektrischen Erscheinungen ist dies von Bedeutung, weil man sich zweifellos — wenn man elektrische Erscheinungen überhaupt als Bewegungserscheinungen deuten will — ein elektromagnetisches Feld nur durch Schwingungen außerordentlich kleiner Schwingungsdauer hervorgebracht denken kann, nach meinen Ideen so, daß die Geschwindigkeiten in einem elektromagnetischen Felde von der Form sind:

$$u = u_0 + u_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + u_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi, \cdots$$

Die u_0, v_0, w_0 sind die sichtbaren Geschwindigkeiten, u_1, v_1, w_1 sind den Maxwell-Hertzschen X, Y, Z und u_2, v_2, w_2 sind den Maxwell-Hertzschen L, M, N proportional. Auch wenn man im übrigen nicht den mechanischen Theorien zustimmt, ist diese Vorstellung über die elektromagnetischen Erscheinungen für die Anschauung außerordentlich nützlich, und niemand, der sich einmal in diese anschaulichen Ideen eingelebt hat, wird dieselben wieder entbehren wollen. Bei Verfolgung der mechanischen Grundideen kommt man nun zu der unabweisbaren Forderung, daß solche Schwingungen von so kleiner Schwingungsdauer, welche gegen alle bekannten Schwingungsdauern klein sein müssen, ein gewisses Beharrungsvermögen haben, und dieses Beharrungsvermögen, welches zum Beispiel darin zum Ausdruck kommt, daß elektrische Teilchen, welche ja als pulsierende Teilchen von so kleiner Schwingungsdauer aufzufassen sind, ihre elektrische Masse stets unverändert erhalten, und in der klassischen Mechanik kein Analogon hat, muß in dem erweiterten mechanischen Grundprinzip enthalten sein.

Ich möchte nun heute nicht auf die Formel für das erweiterte, mechanische Grundgesetz, das für gewöhnliche Geschwindigkeiten und gewöhnliche Schwingungsdauern mit dem Grundgesetz der klassischen Mechanik zusammenfällt, eingehen; sie muß implizite die Forderung enthalten, daß für Schwingungen ein um so größeres Beharrungsvermögen besteht, je kleiner die Schwingungsdauer ist, ein Prinzip der Individualität, welches der klassischen Mechanik fremd ist. Ich möchte aber von diesem Prinzip aus die Brücke zur Quantentheorie schlagen. Für die elektromagnetischen Erscheinungen haben wir ja hier das Resultat, das man in die klassische Mechanik nicht einordnen könnte, daß ein schwingendes Teilchen, das nach Art eines ruhenden elektrischen Teilchens Pulsationen ausführt, keine Strahlungen aussendet, bzw. Strahlungen von so geringer Energie, daß sich die elektrische Masse des Teilchens mit der Zeit unmerklich verändert.

Ich bin nun weiter gegangen und habe auch die Bahnen, welche die negativen Teilchen im Atom um den Atomkern beschreiben müssen, als durch Schwingungserscheinungen bedingt und durch scheinbare Fernkräfte erzwungen angenommen, welche die schwingenden Gebilde durch ein Zwischenmedium hindurch aufeinander ausüben. Die stabilen Bahnen der negativen Teilchen werden gleichfalls nach dem genannten Prinzip, da es sich um Schwingungen ganz außerordentlich kleiner Schwingungsdauer handelt, zu Strahlungen keinen Anlaß geben. Nur, wenn diese stabilen Bahnen gestört werden, wie dies ja infolge der ungeordneten, der Temperatur entsprechenden Bewegung der Atome eintreten kann, werden die stabilen Bahnen der negativen Teilchen ein wenig verändert, die Teilchen beschreiben Bahnen, welche um die stabilen Bahnen schwingen, und hierdurch möchte ich die Spektra erklären, die Röntgenspektra durch Störungen der dem Kern näheren Bahnen, die sichtbaren Spektra durch Störungen etwas entfernterer Bahnen. Trotz der Verwandtschaft mit der Bohrschen Theorie ist doch ein wesentlicher Unterschied vorhanden: Bei der Bohrschen Theorie sind die möglichen Bahnen der negativen Teilchen durch Quantenbedingungen bestimmt, und die Strahlung entsteht dadurch, daß ein Teilchen aus einer Bahn stoßartig von einer möglichen Bahn in eine andere geworfen wird. Bei meinen Vorstellungen bleibt jedes Teilchen an seine stabile Bahn insofern gebunden, als es sich nur wenig, auch bei Störungen, aus derselben entfernt, und die Strahlungen entstehen dadurch, daß das Teilchen ein wenig durch eine Störung aus seiner stabilen Bahn abgelenkt wird und die gestörte Bahn Schwingungen um die stabile Bahn ausführt.

Die Theorie der Röntgenspektra ist dabei wieder am einfachsten, indem man für die scheinbaren Fernkräfte, welche die entsprechenden stabilen Bahnen aufrecht erhalten, die Coulombschen Kräfte heranziehen kann, entsprechend den charakteristischen Pulsationen der elektrischen Teilchen; für die sichtbaren Spektra,



welche Störungen entfernterer Bahnen entsprechen, werden die Erklärungen wesentlich schwieriger, da hier bereits mit Einflüssen der Kompressibilität des Zwischenmediums zu rechnen ist und aus diesem Grunde die scheinbaren Fernkräfte wesentlich komplizierter ausfallen, als die Coulombschen Kräfte. Nur für ganz einfache Spektra, wie von Wasserstoff und Helium, kann man sich hier bisher einigermaßen einfache Annahmen zurechtlegen, im übrigen kann man hier Theorien von besonderer formaler Einfachheit nicht erwarten, wenn hier eine gewisse Ordnung geschaffen wird.

Wie die stabilen Bahnen der negativen Teilchen bei ihren Umläufen strahlungsfrei sein müssen, solange sie nicht gestört werden, so kann auch im allgemeinen aus dem Innern des Atomkernes keine Strahlung austreten, obwohl in demselben starke scheinbare Fernkräfte wirksam sein müssen, um das Atom zusammenzuhalten und gegen das Eindringen fremder Teilchen zu schützen. Die Frage nach den scheinbaren Fernkräften, welche die Atome zusammenhalten, taucht für jeden, der nach mechanischen Theorien der Konstitution der chemischen Atome sucht, im unmittelbaren Zusammenhang mit der Theorie der Spektra auf. Während zweifellos die stabilen Bahnen der negativen Teilchen, deren Störungen zu den Röntgenspektren Anlaß geben, noch genügend weit vom Atomkern entfernt sind, daß man die Coulombschen Kräfte als für die Bahnen maßgebend ansehen kann, ist es ausgeschlossen, daß dieselben Coulombschen Kräfte den Atomkern zusammenhalten können, der doch nicht aus einem einheitlichen Teilchen, das gewissermaßen als starr anzunehmen wäre, bestehen kann, sondern selbst eine sehr mannigfaltige Zusammensetzung haben muß.

Wenn auch der Atomkern aus Teilchen zusammengesetzt sein muß, welche nach außen hin, wie gravitierende bzw. elektrische Teilchen, nach dem Newtonschen bzw. Coulombschen Gesetze wirken, müssen im Atomkern zu diesen scheinbaren Fernkräften andere hinzukommen, welche überwiegen. Ich hatte mir nun die Aufgabe gestellt: Wenn ein Atomkern aus a-Teilchen, welche nach außen wie gravitierende Teilchen, aus b-Teilchen, welche nach außen wie negativ elektrische Teilchen, und aus c-Teilchen, welche nach außen wie negativ elektrische Teilchen wirken, zusammengesetzt sind, wie müssen wir die scheinbaren, im Atomkern überwiegenden Fernkräfte annehmen, damit stabile Konstellationen (a, b, c) möglich seien? Da stellt sich nun heraus, daß diese überwiegenden scheinbaren Fernkräfte im Atome folgendermaßen beschaffen sein müssen:

Zwischen gravitierenden Teilchen muß Abstoßung stattfinden, ebenso zwischen allen elektrischen Teilchen unter sich, dagegen muß Anziehung zwischen gravitierenden und elektrischen Teilchen stattfinden, nach einem Gesetz, welches dieselbe Form, wie das Newtonsche und Coulombsche Gesetz, hat, aber mit einem Absorptionsfaktor behaftet ist, der einmal davon Rechenschaft geben muß, daß in weiteren Entfernungen diese scheinbaren Fernkräfte anderen Fernkräften weichen, und auch für die Abstoßung zwischen gravitierenden Teilchen andere Porportionalitätsfaktoren ergibt, wenn sich die Anzahl der im Atomkern vorhandenen gravitierenden Teilchen erheblich vermehrt.

Auf dieser Grundlage ist mir bei geeignet zahlenmäßig gewählten Anziehungen und Abstoßungen zwischen gravitierenden Teilchen und elektrischen Teilchen im Atomkerne gelungen, für alle Atome Konstellationen von solcher Art zu finden[1]), daß die Konstellationen stabil sind und die Atome nach außen alle wesentlichen durch die Erfahrung gegebenen Eigenschaften zeigen.

Alle diese im Atomkern sich abspielenden Erscheinungen sind frei von Strahlungen; erhebliche Strahlungen könnten eintreten, wenn durch ein gewaltsames Eindringen von außen gravitierende oder elektrische Teilchen das Atom zertrümmerten. Das müßte aber mit ganz außerordentlich großen Geschwindigkeiten geschehen, da sich die Atome gegen das Eindringen fremder Teilchen, wie gesagt, mit ziemlich starken, scheinbaren Fernkräften verteidigen.

In jedem Falle gewähren diese Vorstellungen eine einigermaßen befriedigende Anschauung, die sicherlich auch heuristisch von Wert werden kann, und ich hoffe, in nicht langer Zeit die Brücke, die sich zwischen diesen Anschauungen und der Quantentheorie ergibt, weiter zu verfolgen, so daß voraussichtlich einmal die Konflikte mit den Folgerungen der Quantentheorie ausgeglichen werden können.

1) A. Korn, Die Konstitutionen der chemischen Atome (Verlag von G. Siemens, Berlin, 1926).

A. Wigand (Hohenheim-Stuttgart), Ladungsmessungen an natürlichem Nebel. (Nach gemeinsam mit J. Wittenbecher ausgeführten Versuchen.)

Problem.

Man vermutete schon länger, daß die einzelnen Tröpfchen des natürlichen Nebels in der Nähe des Erdbodens hohe elektrische Ladungen besitzen. Aber direkte Ladungsmessungen

waren nicht ausgeführt worden, wohl weil sie wegen der geringen Beweglichkeit der Nebeltröpfchen schwierig sind und größere Laboratoriumshilfsmittel erfordern.

Indirekt kam man zur Annahme hoher Nebelladung aus mehreren Gründen:

1. Der luftelektrische vertikale Leitungsstrom wird, da er normalerweise abwärts gerichtet ist, nahe der Erdoberfläche als negativer Elektrode positive Raumladung erzeugen; und wenn hier durch Nebelbildung und Ionenadsorption die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen herabgesetzt wird, kann es zu beträchtlicher positiver Ionenstauung kommen (Geitel[1]).

2. Das luftelektrische Spannungsgefälle und die Raumladung haben im Bodennebel häufig übernormale Werte, so daß hohe Aufladung der Nebelteilchen zu vermuten ist; auch kommt gelegentlich im Nebel unternormales Spannungsgefälle und negative Raumladung vor, was auf hohe negative Nebelladung deutet. Ferner ist auch in der Regel das Spannungsgefälle in der Umgebung von Wolken durch deren Ladung erheblich gestört.

3. Die Stabilität der Wolken und des Nebels, die Tatsache, daß oft lange Zeit keine Vereinigung der Tröpfchen zum Ausregnen stattfindet, erklärt man (in Analogie zum Verhalten von Kolloiden) durch hohe gleichsinnige Aufladung der einzelnen Tröpfchen (z. B. Schmauß[2]).

4. Aus den Messungen der Niederschlagsladung, besonders einzelner Regentropfen (Gschwend[3]), läßt sich errechnen, daß die einzelnen Elemente der Wolken und des Nebels mindestens einige Elementarladungen tragen müssen. —

Die Größenordnung der maximalen Ladung eines Nebeltröpfchens ergibt sich durch Überschlagsrechnungen folgendermaßen:

1. Aus der gemessenen Leitfähigkeit bei Nebel: Wir nehmen an, daß alle bei der Leitung beteiligten Ionen Nebeltröpfchen sind. Als kleinste Werte der Leitfähigkeit bei Nebel wurden in Potsdam (nach Markgraf[4]) gefunden: $\lambda_+ = 2 \cdot 10^{-6}$ und $\lambda_- = 1 \cdot 10^{-6}$ ESE/sec. Die mittlere Tröpfchenzahl im cm³ kann (nach A. Wegener[5]) $n = 500$ gesetzt werden. Die Beweglichkeit v in cm/sec im Felde 1 Volt/cm berechnen wir nach dem Stokes-Kirchhoffschen Gesetze für die Geschwindigkeit krafttriebener Teilchen in Luft:

$$v = \frac{xe}{6\pi\mu r \cdot 300} = 5 \cdot 10^{-7} \cdot x.$$

x sei die Zahl der Elementarladungen des Ions, $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ ESE die Größe der Elementarladung, $r = 10^{-3}$ cm der mittlere Tropfenradius (nach zahlreichen früheren und auch nach unseren, in Tabelle I u. II aufgeführten Messungen), $\mu = 17{,}3 \cdot 10^{-5}$ der Reibungskoeffizient der Luft. Der Zusammenhang der Leitfähigkeit λ mit Ionenzahl n, Ionenladung xe und Beweglichkeit v ist gegeben durch:

$$\lambda = n \cdot xe \cdot v = 5 \cdot 10^{-7} \cdot x^2 \cdot n \cdot e.$$

Daraus folgt:

$$x = \sqrt{\frac{10^7 \lambda}{5ne}}.$$

Nimmt man nur Ionen des einen Vorzeichens als vorhanden an, so wird die Zahl der Elementarladungen pro Tröpfchen mit

$$\lambda_+ = 2 \cdot 10^{-6} \qquad x = 4000,$$
$$\lambda_- = 1 \cdot 10^{-6} \qquad x = 2800.$$

Nach dieser allerdings nur ganz rohen Annäherung wären maximal einige Tausend Elementarladungen pro Nebeltröpfchen zu erwarten.

2. Bei der Aufladung eines Nebelteilchens in ionisierter Luft werden die durch die Wärmebewegung dem Nebelteilchen zuwandernden gleichnamigen Ionen mit zunehmender Aufladung des Nebelteilchens schließlich von diesem abgestoßen, so daß sich im Gleichgewicht ein maximaler Grenzwert der Teilchenladung ausbilden muß. Nach theoretischen und experimentellen Untersuchungen von Arendt und Kallmann[1]) über diesen Vorgang ergibt sich aus dem gefundenen Zusammenhange zwischen maximaler Aufladung x, Nebelteilchenradius r und Ionendichte als angenähert auch für die Verhältnisse des natürlichen Nebels gültige Beziehung:

$$x = 10^6 \cdot r, \text{ also mit } r = 10^{-3}\,\text{cm} \qquad x = 1000.$$

Auch hiernach ist als maximale Zahl der Elementarladungen pro Nebeltröpfchen die Größenordnung 1000 zu erwarten.

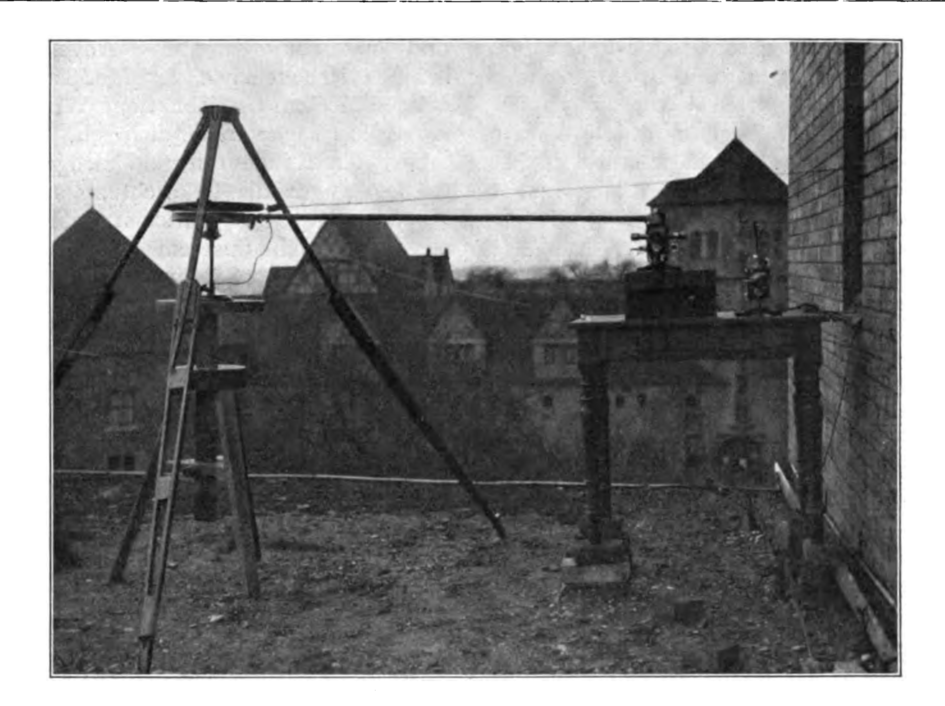
Unsere Ladungsmessungen an natürlichem Nebel hatten direkte Bestimmungen der Teilchenladung zum Ziel.

Meßverfahren.

Die naheliegende Verwendung eines Schwebekondensators zur Bestimmung der Ladung ein-

1) H. Geitel, Physik. Zeitschr. 17, 455, 1916.
2) A. Schmauß, Met. Zeitschr. 37, 1, 1920; 40, 83, 1923.
3) P. Gschwend, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 17, 62, 1920.
4) H. Markgraf, Met. Zeitschr. 41, 165, 1924.
5) A. Wegener, Thermodynamik der Atmosphäre, S. 263, 1911.

1) P. Arendt u. H. Kallmann, Zeitschr. f. Phys. 35, 421, 1926.



zelner natürlicher Nebeltröpfchen haben wir zunächst zurückgestellt, um zur ersten quantitativen Orientierung die an einen Kondensator abgegebene mittlere Ladung einer größeren Anzahl gleichnamig geladener Nebeltröpfchen und gleichzeitig zur Ermittelung der Tropfenzahl die entladene Wassermenge sowie den Tropfenradius zu bestimmen.

Wegen der geringen Beweglichkeit der Nebelteilchen ($v = 5 \cdot 10^{-7} \cdot x$ cm/sec im Felde 1 Volt/cm) mußte im Entladungskondensator große Feldstärke herrschen. Und zur zuverlässigen Wägung der entladenen Nebelwassermenge war ein großes Nebelluftvolumen erforderlich.

Die hiernach durch verschiedene Stadien hindurch entwickelte Versuchsanordnung zur Ladungsmessung, wie sie auf dem flachen Dach des Physikalischen Instituts in Halle neben dem Turm aufgestellt war, zeigt die Figur: Links ein dem Nebel frei zugänglicher Plattenkondensator mit meist 15 mm Abstand der Kreisplatten, isoliert aufgehängt und gestützt mit Natriumgetrockneten Ebonit- und Bernstein-Isolatoren. Auch für die sonstigen Isolierstellen der Versuchsanordnung war wegen der Nebelfeuchtigkeit intensive Trocknung durch Natrium und Heizung erforderlich. An die obere Platte von 383 mm Durchmesser wurde als Kondensatorfeld eine konstante Spannung von +480 Volt angelegt, zu deren Konstanzkontrolle das rechts aufgestellte Wulfsche Zweifaden-Elektrometer diente. Die untere Platte („Meßplatte“) von 277 mm Durchmesser war zum Auffangen der Nebeltröpfchen mit einem abnehmbaren Blatt Filtrierpapier bedeckt und mit dem links aufgestellten Wulfschen Einfaden-Elektrometer verbunden, das durch ± 320 Volt Hilfsspannung an den Schneiden auf eine Empfindlichkeit von 0,05 Volt pro Skalenteil gebracht werden konnte. Zum Schutz gegen Erdfeldinfluenz und Zuwanderung von Ladungen, die nicht auf das Auffangepapier gelangen, war die Meßplatte von unten mit einer oben offenen, geerdeten Blechkapsel und die Leitung zum Elektrometer mit geerdetem Metallrohr umgeben. Bei Anlegung des Kondensatorfeldes an die obere Platte zu Beginn des Versuchs war die Meßplatte noch geerdet. Nach sofortiger Aufhebung dieser Erdung konnte man dann die der Meßplatte im Lauf von mehreren Minuten mit den Nebeltröpfchen zuwandernde Ladung am Ausschlag des Einfaden-Elektrometers messen. Die Kapazität des Systems Meßplatte plus Leitung plus Elektrometer wurde mit einem Harms-Kondensator bestimmt; sie betrug 84,3 cm bei dem meist verwendeten Plattenabstand von 15 mm. Die Richtung des Elektrometerausschlags ergab das Vorzeichen der zugeführten Nebelladung.

Die Wassermenge der Nebeltröpfchen, die während einer Ladungsmessung auf die Meßplatte zugewandert waren, ließ sich aus der Gewichtszunahme des aufgelegten Filtrierpapiers bestimmen, nachdem dieses vorher längere Zeit ohne Feld im Kondensator bis zur Feuchtigkeitssättigung der Nebelluft ausgesetzt worden war. Dieser Sättigungszustand, bei dem sich der Feuchtigkeitsgehalt des Papiers mit dem der

Luft ins Gleichgewicht gesetzt hat, wurde durch mehrere Kontrollwägungen auf Gewichtskonstanz des Papiers geprüft. Auch wenn die Papierwägungen eine geringe, aber gleichmäßig lineare zeitliche Gewichtszunahme ergeben hatten, konnte mit rechnerischer Berücksichtigung dieses Ganges eine Nebelwasserbestimmung mit Ladungsmessung ausgeführt werden. Zur Wägung wurde das Papier aufgerollt und in ein leichtes verschließbares Rohr gebracht, während die Meßplatte inzwischen mit einem Schutz-Filtrierpapier bedeckt war.

Die Bestimmung des Tropfenradius geschah gleichzeitig mit der Ladungsmessung aus den Radien von Beugungsringen („Kränzen"). Dazu wurde ein parallelstrahliger, elektrischer Scheinwerfer und ein Pendelquadrant benutzt. Der Nebel war meist so homogen (d. h. von gleicher Tropfengröße), daß die Kränze auch der 2. Ordnung scharf erschienen und die Radien der roten Kränze 1. und 2. Ordnung gemessen werden konnten. Diese schon von Fraunhofer benutzte Methode zur Bestimmung der Teilchengröße liefert nach neueren Untersuchungen von Mierdel[1]), Mecke[2]) und Köhler[3]) zuverlässige Werte, was auch durch unsere Messungen bestätigt wurde; denn die Kränze 1. und 2. Ordnung führten durchweg innerhalb der Beobachtungsfehler zu demselben Tropfenradius.

Aus den Messungen der Wassermenge und des Tropfenradius ergab sich dann die jeweilige Anzahl der entladenen Nebeltröpfchen, und mit der gleichzeitig gemessenen Nebelladung die mittlere Ladung des einzelnen Nebeltröpfchens. Die hohe, von oben nach unten gerichtete Kondensatorfeldstärke von 320 Volt/cm läßt erwarten, daß nur positive Nebeltröpfchen und keine negativen der Meßplatte zugeführt wurden, was bei Windstille und schwachem Wind zweifellos der Fall war; denn zahlreiche Versuche ohne Kondensatorfeld, die zur Kontrolle der Papiersättigung angestellt wurden, ergaben keine Aufladung der Meßplatte, also keine Zuwanderung von geladenen Nebeltröpfchen. Die Beteiligung eventuell zugewanderter ungeladener Nebeltröpfchen ist durch das angewendete Verfahren der Papierwägung ausgeschaltet. Bei einigen Versuchen mit stärkerem Wind ohne Kondensatorfeld wurden jedoch der Meßplatte geladene Nebeltröpfchen zugeführt; denn es zeigte sich ein Ladungsüberschuß des einen Vorzeichens. Hierbei fand also durch Wind und Wärmebewegung eine Advektion von geladenen Nebelteilchen zur Meßplatte statt. In einigen Fällen bei lebhaftem Wind war diese Advektion sogar so beträchtlich, daß auch bei angelegtem Kondensatorfeld hochgeladene Nebelteilchen gegen die Feldrichtung auf die untere Kondensatorplatte getrieben wurden. Daher stellt die nach unserem Verfahren bei Wind gemessene mittlere Tröpfchenladung nur einen unteren Grenzwert dar, der vom wirklichen Ladungswert noch übertroffen werden kann. Daß neben den Nebelionen auch noch leichtbewegliche Luftionen vorhanden seien, die das Resultat merklich beeinflussen könnten, ist unwahrscheinlich.

Über die Meßgenauigkeit ist zu sagen, daß der mittlere Fehler beträgt

für die Ladungsmessung . . . . 5 Proz.
„ „ Wasserwägung . . . . 10 „
„ „ Messung des Tropfenradius 5 „ .

Die mittlere Ladung des Einzeltröpfchens dürfte daher auf 30 Proz. genau bestimmt sein.

Gleichzeitig mit den Nebelladungsmessungen ist von uns auch das luftelektrische Spannungsgefälle im Nebel nach absoluter Größe und Vorzeichen beobachtet sowie die Nebeldichte nach der Sichtweite geschätzt worden. Außerdem wurden zur meteorologischen Charakterisierung der Art des Nebels die erforderlichen Feststellungen gemacht. Wenn sich während der Versuchsdauer das Wetter merklich änderte durch Änderung der Bewölkung, der Nebeldichte oder des Windes, oder wenn die Homogenität des Nebels deutlich abnahm, wurden solche Versuche als unbrauchbar ausgeschieden.

Ergebnisse.

Die mit Feld im Kondensator ausgeführten Versuche (Tabelle I) zeigen, daß im Nebel Teilchen mit hoher positiver Aufladung von mindestens 58 bis 1719 Elementarladungen pro Tröpfchen vorhanden waren. Die niederen Werte von 58 bis 308 sind in zyklonalem Mischungsnebel, die höheren von 346 bis 1719 in antizyklonalem Strahlungsnebel gefunden worden. In solchem Strahlungsnebel von vielstündigem Alter wurde einmal auch überwiegende negative Tröpfchenladung von mindestens 2222 Elementarladungen gemessen.

Die Advektionsversuche ohne Kondensatorfeld (Tabelle II) sagen qualitativ aus, daß in antizyklonalem Strahlungsnebel die positive Ladung der Nebeltröpfchen überwog. In einem Falle von zyklonalem Mischungsnebel wurde bei solchen Versuchen außer positivem Ladungsüberschuß auch kurz zuvor ein Über-

1) F. Mierdel, Beitr. z. Physik d. fr. Atm. 7, 95, 1918.
2) R. Mecke, Ann. d. Phys. 65, 257, 1921.
3) H. Köhler, Medd. fr. Stat. Met.-Hydr. Anst. 2, Nr. 5, Stockholm 1925; Met. Zeitschr. 43, 111, 1926.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Spannungszunahme der Meßplatte Volt	Wassermenge mg	Tröpfchenradius cm	Tröpfchenanzahl	Elektrizitätsmenge pro Tröpfchen ESE	Zahl der Elementarladungen pro Tröpfchen	Spannungsgefälle Volt/m	Wind	Art des Nebels	Bemerkungen
1	+ 0,430	18.0	$0{,}995 \cdot 10^{-3}$	$4{,}36 \cdot 10^{6}$	$+ 27{,}7 \cdot 10^{-9}$	+ 58	+ 212	mäßig	zykl. Mischungsnebel	innerhalb 5 Stunden
2	+ 1.425	26,5	0,995	6,41	+ 62,5	+ 131	+ 418			
3	+ 2,195	21,5	0,995	5,20	+ 118	+ 249	+ 414			
4	+ 0,884	7,0	0,995	1,69	+ 147	+ 308	—			
5	+ 3,50	7,7	0.675	6,00	+ 164	+ 346	+ 80,5	schwach	antizykl. Strahlungsnebel	
6	+ 2,81	12,0	1.061	2,40	+ 329	+ 690	—	mäßig		
7	+ 7,15	28,0	1,046	5,84	+ 344	+ 720	+ 323	schwach		
8	+ 1.39	3,0	1,191	0,423	+ 820	+ 1719	—	mäßig		Versuch 9 5 St. nach Versuch 8
9	— 1.20	2,0	1,191	0,282	— 1060	— 2222	+ 8,0	kräftig		

Tabelle II.

Versuch Nr.	Spannungszunahme der Meßplatte Volt	Wassermenge mg	Tröpfchenradius cm	Tröpfchenanzahl	Elektrizitätsmenge pro Tröpfchen ESE	Zahl der Elementarladungen pro Tröpfchen	Spannungsgefälle Volt/m	Wind	Art des Nebels	Bemerkungen
1	+ 0,023	37,0	$1{,}414 \cdot 10^{-3}$	$3{,}12 \cdot 10^{6}$	$+ 2{,}07 \cdot 10^{-9}$	+ 4	+ 86	mäßig	antizykl. Strahlungsnebel, nässend	innerhalb 4 Stunden
2	+ 0,057	28,2	1,414	2,38	+ 6,72	+ 14	+ 121			
3	+ 0,182	30,0	1,414	2,53	+ 20,2	+ 42	+ 183			
4	+ 0,315	12,0	0,967	3,17	+ 27,9	+ 58	+ 180	kräftig	antizykl. Strahlungsnebel	—
5	+ 0,288	6,3	0,967	1,66	+ 48,7	+ 102	—			
6	— 0,109	25,6	1,414	2,16	— 14,2	— 30	+ 100	mäßig	zykl. Mischungsnebel	innerhalb 4 Stunden
7	+ 0,064	7,9	1,414	0,667	+ 27,0	+ 57	+ 121			

Tabelle III.

Versuch Nr.	Aufladung d. oberen Kondensatorplatte	Spannungszunahme der Meßplatte Volt	Wind	Art des Nebels	Bemerkungen
1	negativ	+ 0,09	kräftig	zykl. Mischungsnebel, nässend, Schwaden	innerhalb 1 Stunde
2	positiv	+ 1,17			
3	positiv	+ 10,57	kräftig, böig	zykl. Mischungsnebel, nässend	innerhalb 1 Stunde
4	„	+ 2,89			
5	„	— 0,474			
6	„	— 0,281			
7	positiv	+ 0,465	kräftig, stark böig	zykl. Mischungsnebel, trocken	innerhalb 1 Stunde
8	negativ	— 2,325			

wiegen der negativen Nebelladung gemessen. Die so gefundenen Ladungsbeträge pro Tröpfchen sind wohl wesentlich kleiner als die wirklichen, weil durch die Advektion gleichzeitig Nebelteilchen mit positiver und negativer Ladung an die Meßplatte gelangen und daher nur der Ladungsüberschuß zur Messung kommt.

Das Vorhandensein von sowohl positiv wie auch negativ hoch geladenen Tröpfchen in demselben zyklonalen Mischungsnebel, wobei schwadenweise bald das eine und bald das andere Vorzeichen überwiegt, zeigt qualitativ ferner eine Anzahl von Versuchen mit Kondensatorfeld, die wir ohne ausreichende Bestimmung der Tröpfchenzahl ausgeführt haben (Tabelle III). Dabei wurde auch die Feldrichtung im Kondensator variiert, im Gegensatz zu den Versuchen der Tabelle I, für die das Feld unverändert von oben nach unten gerichtet war.

Ein Zusammenhang zwischen Nebeltröpfchenladung und Spannungsgefälle im Nebel besteht nach unseren Beobachtungen zweifellos. Zur Aufdeckung strengerer Gesetzmäßigkeiten müßte man aber die freie Raumladung und ihre vertikale Verteilung bis über die obere Nebelgrenze hinaus kennen, wozu unsere Tröpfchenladungsmessungen ohne zahlenmäßige Bestimmung der Nebeldichte nicht geeignet sind. Jedoch zeigt sich besonders bei zeitlich einander naheliegenden Versuchen ein gleichsinniger Gang des Spannungsgefälles und der positiven Tröpfchenladung; und diese Werte des Spannungsgefälles bei Nebel mit großer positiver Tröpfchenladung sind meist übernormal, da als normaler Mittelwert etwa 100 bis 150 Volt/m gilt. Übereinstimmend damit ist das Spannungsgefälle bei Versuch 9 der Tabelle I mit überwiegender hoher negativer Tröpfchenladung auf den abnorm kleinen Wert von + 8 Volt/m hinabgedrückt. Auch die übrigen kleinen Werte des Spannungsgefälles von 100 Volt/m und darunter in den Tabellen I und II sind wohl durch das gleichzeitige Vorhandensein von zahlreichen hoch negativ geladenen Tröpfchen neben den positiven bedingt.

Diskussion.

Herr Seeliger: Ich möchte fragen, ob Sie sich überlegt haben, wie die von Ihnen beobachteten merkwürdig hohen Grenzladungen zusammenstimmen mit den Theorien der Adsorption von Riecke und Ebert. Denn im Unterschied z. B. zu den Verhältnissen in Elektrofiltern hat man hier doch eine Aufladung von Tröpfchen nicht in einer unipolaren Ionenwolke, sondern in einer Wolke von recht geringer totaler Raumladung.

Herr Wigand: Durch die Ionenstauung vor der Erdoberfläche als negativer Elektrode können in der untersten Luftschicht positive Raumladungen auftreten, und zwar besonders hohe, wenn die Ionenbeweglichkeit im Nebel sehr gering wird.

BESPRECHUNGEN.

S. Dushman, Hochvakuumtechnik. (Deutsch von R. G. Berthold u. E. Reimann.) 298 S. mit 110 Abb. im Text und 52 Tabellen. Berlin, J. Springer. 1926. Gebunden M. 22.50.

Es ist ein ganz vorzügliches Buch, das uns die Übersetzer in dankenswerter Weise hier bequem zugänglich gemacht haben. Es enthält, in der deutschen Ausgabe ergänzt durch einige Zusätze (die hauptsächlich deutsche Arbeiten betreffen), eine Zusammenfassung der im Research Laboratory der Gen. Electr. Comp. seit langem und mit großen Mitteln gesammelten Erfahrungen und macht nun das oft recht mühsame Studium der Originalarbeiten überflüssig. Zur Einführung werden im ersten Kapitel schön und klar die notwendigen Hilfsmittel aus der kinetischen Gas-



theorie entwickelt. Die beiden folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der eingehenden Behandlung der Hochvakuumapparaturen, d. h. mit den Pumpen und Manometern, deren Theorie und Anwendung in einer für alle Zwecke genügenden Ausführlichkeit besprochen werden. Das vierte Kapitel enthält die Adsorption und Absorption von Gasen hauptsächlich an Holzkohle und Palladium, dann auch an Gläsern und Metallflächen; hier wäre bei der sonst so vollständigen Berücksichtigung der Literatur ein näheres Eingehen auf die Arbeiten des Züricher Instituts über Wasserdampfhäute auf Glaswänden und vielleicht auch eine Erwähnung der Absorptionserscheinungen an Kristallen wünschenswert gewesen. Das nächste Kapitel behandelt die chemische und elektrochemische Aufzehrung von Gasen, die nicht nur praktisch, sondern auch theoretisch von großem Interesse ist und bisher vielleicht das unübersichtlichste Kapitel der Gasentladungsphysik bildete. Es ist deshalb besonders zu begrüßen, daß hier nun endlich eine Zusammenfassung des ganzen Materials gegeben worden ist. Im letzten, sechsten Kapitel wird die Theorie der Kondensation, Verdampfung, Adsorption usw., oder besser allgemein gesagt die Theorie der Vorgänge in der Grenzschicht zwischen einem festen Körper und einem Gas bei kleinem Druck entwickelt. Ein sehr nützlicher Anhang faßt die wichtigsten Formeln und Konstanten zusammen; zu bedauern ist, daß dem ausgezeichneten Werk zum Schluß nicht noch ein ausführliches Register beigegeben wurde. R. Seeliger.

Lise Meitner, Atomvorgänge und ihre Sichtbarmachung. Vortrag gehalten in der Münchener chemischen Gesellschaft am 16. Juli 1925. 32 S. mit 12 Abbildungen. Stuttgart, Ferdinand Enke. Geh. M. 2.40.

In dem Vortrag werden die an radioaktiven Substanzen beobachteten Erscheinungen beschrieben, aus denen man unmittelbar Schlüsse auf einzelne Atomvorgänge ziehen kann: Magnetische Spektren von β-Strahlung und ihre Veränderung bei radioaktiver Umwandlung; Nebelkammeraufnahmen von α- und β Strahlen verschiedener Geschwindigkeit; Wasserstoffstrahlen aus H_2 und N_2.

Es ist ein besonderer Vorzug der Broschüre, daß die zur Veranschaulichung des Vorgetragenen verwendeten Diapositive in guten Reproduktionen beigefügt sind. Die Nebelkammeraufnahmen von α-Strahlen und Wasserstoffstrahlen übertreffen an Schönheit und Anschaulichkeit sehr weit alles, was es bisher ähnliches gibt. Die Verfasserin sollte ihre schönsten Aufnahmen in irgendeiner Form als Diapositive für den Unterricht allgemein zugänglich machen. Harms.

P. Eversheim, Wellenlängenmessungen des Lichtes im sichtbaren und unsichtbaren Spektralbereich. Gr.-8⁰. IV u. 111 S., 28 Fig. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1926. M. 7.—.

Das Buch enthält zunächst eine kurze Darstellung des ersten Rowlandschen Systems der Wellenlängennormalien und der späteren Korrektionen. Während dann die Michelsonsche Anordnung zur Messung der Primärnormalen, die sich in anderen Darstellungen deutscher Sprache findet, nur ganz kurz behandelt wird, erfahren die späteren Arbeiten von Benoit, Fabry und Pérot, die nach Wissen des Ref. bisher in der Literatur an leicht zugänglicher Stelle nicht zu finden waren, eine sehr eingehende Behandlung. Weiterhin findet sich eine ausführliche Darstellung der interferometrischen Methoden zur Festlegung der Wellenlängennormalien zweiter Ordnung mit Tabellen der Messungen verschiedener Autoren nebst einer Tafel der internationalen Wellenlängennormalen. Hieran schließen sich die vollständigen Tafeln auch der Normalien dritter Ordnung, so daß das Buch eine bequeme und vollständige Übersicht über die gesamten Wellenlängennormalien liefert. In Abschnitt V werden kurz die Arbeitsmethoden im ultravioletten und ultraroten Spektralbereich besprochen, während das letzte Kapitel den Röntgenspektren gewidmet ist. — Das Werk liefert dem Studierenden einen guten Einblick in die Probleme der Wellenlängenmessung und zeigt, mit welchen Methoden die sprichwörtliche Genauigkeit dieser Bestimmungen erzielt wird, es erspart aber vor allem auch dem Spektroskopiker, der die Normalien braucht, das Zurückgreifen auf die, meist ausländischen Originalarbeiten. G. Hansen.

John W. T. Walsh, Photometry. Gr. 8⁰. XXVII u. 505 S. mit 502 Fig. London, Constable & Company Ltd. 1926. Geb. sh. 40.—.

Die Darstellung, die sich auf die praktische Photometrie beschränkt und auf die Beleuchtungstechnik nur soweit eingeht, wie die Verfahren und Instrumente für die Messung von Lichtstärke, Lichtstrom, Beleuchtung und Flächenhelle in Frage kommen, ist im ganzen als wohl gelungen zu bezeichnen. Dem eigentlichen Gegenstande, für dessen Beurteilung dem Verfasser eine reiche Erfahrung durch seine Tätigkeit an dem National Laboratory zu Teddington zur Verfügung steht, sind ein kurzes geschichtliches Kapitel und eine Übersicht über die physikalischen und physiologischen Grundlagen vorausgeschickt. Darauf folgen die Lichteinheiten und ihre Maße. Der Wunsch, ein Maß von größerer Genauigkeit zu besitzen als die Flammenmaße gewähren, hat bekanntlich Amerika, England und Frankreich bewogen, als Einheit der Lichtstärke Sätze von Glühlampen zu benutzen, deren Konstanz durch Vergleichung untereinander gewährleistet werden soll. Für die Annahme des Verfassers, daß sich diese Maßnahme, deren Mangel in bezug auf die Definition zugegeben wird, in der Praxis bewährt habe, wird sich ein Beweis schwer bringen lassen. Man wird hier auch wohl auf die Dauer kaum über die Genauigkeit von 1 Proz. hinauskommen und kann den Fortschritt nur von der Herstellung einer genauern absoluten Einheit erwarten, wozu leider erst Ansätze vorliegen. Dabei sei bemerkt, daß der Verfasser in der Annahme irrt, daß die Physikalisch-Technische Reichsanstalt zur Kontrolle ihres absoluten Lichtmaßes, der Hefnerkerze, die Lummer-Kurlbaumsche Platineinheit benutzt.

Die Messung der Lichtstärke wird in drei Kapiteln behandelt, wovon die beiden ersten die Messung gleichfarbiger Lichtquellen in einer Richtung, sowie ihrer Verteilung und Gesamtstrahlung betreffen und das dritte die Photometrie verschiedenfarbiger Lampen enthält. Für das Flimmerverfahren kommen namentlich die in Amerika ausgeführten Arbeiten in Betracht, wo in jüngster Zeit mehr als in anderen Ländern nach dieser Richtung veröffentlicht worden ist. Es wäre wünschenswert, wenn auch von andern Stellen mehr über die Messung verschiedenfarbiger Lichtquellen

bekannt würde, da sie durch die neuere Entwicklung der Glühlampen sehr an Bedeutung gewonnen hat.

An die Spektralphotometrie und Kalorimetrie schließen sich die objektiven Beobachtungsmethoden: Bolometer, Thermosäule, Radiomikrometer, Selen- und Photozelle, sowie photographische Platte werden kurz behandelt. Darauf folgen die Messung der Beleuchtung, der Flächenhelle, der Reflexion und der Durchlässigkeit, sowie ein Abriß der Photometrie der Projektionsapparate und der Sterne. Den Schluß bildet die Ausrüstung eines photometrischen Laboratoriums. Ausgedehnte Literaturhinweise sind jedem Kapitel angefügt, und ein Anhang enthält die Zusammenstellung der Einheiten und Konstanten. Ein vollständiges Sachregister erleichtert das Nachschlagen. L. Holborn.

W. Müller, Dynamik. I. Band: Dynamik des Einzelkörpers. 160 S. mit 70 Figuren im Text. (Sammlung Göschen Nr. 902.) Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter & Co. 1925. M. 1.25.

II. Band: Dynamik von Körpersystemen. 137 S. mit 51 Figuren im Text. (Sammlung Göschen Nr. 903.) Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter & Co. 1925. M. 1.25.

Die beiden Bändchen enthalten eine für den Anfänger vielleicht etwas gar zu knappe, für den fortgeschritteneren Studierenden dagegen sehr zu empfehlende Darstellung der wichtigsten Dinge aus der Dynamik starrer Systeme. Im ersten Band wird nach einem einleitenden Abschnitt über die Kinematik des Punktes (Grundvektoren der Bewegung; Besondere Bewegungsformen) zunächst die Bewegung des Massenmittelpunktes (Dynamische Grundbegriffe; Freie Bewegung im Kraftfeld; Gebundene Bewegung des Punktes; Schwingungsbewegungen) und dann die vollständige Bewegung des starren Körpers (Dynamik des Massenpunktes im bewegten Raume; Allgemeine Dynamik des starren Körpers; Dynamik der Scheibenbewegung; Die allgemeine Drehbewegung des starren Körpers) behandelt, während sich der zweite Band in einen Abschnitt über das System und seine Kräfte (Grundbegriffe; Aufbau der Bewegungsgleichungen), einen Abschnitt über die analytischen Methoden der Systemdynamik (Das d'Alembertsche Prinzip; Technische Anwendungen; Plötzliche Bewegungsänderungen; Die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen) sowie einen letzten Abschnitt mit prinzipiellen Betrachtungen (Variationsprinzipien; Die Hamilton-Jakobischen Gleichungen) gliedert. Leider fehlt ein Sachregister; auch wäre für den Studierenden eine gewisse Gliederung des recht reichhaltigen Literaturverzeichnisses erwünscht gewesen.

Harry Schmidt.

B. Walter, Die physikalischen Grundlagen der medizinischen Röntgentechnik. 333 Seiten. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1926. M. 14.—, geb. M. 16.—.

An Hand zahlreicher eigener Forschungsergebnisse gibt der Verfasser eine klare und leichtverständliche Darstellung der Eigenschaften und Wirkungen der Röntgenstrahlen, soweit es die Probleme der medizinischen Röntgentechnik angeht. Die Gasröhre und der Induktor sind eingehend besprochen, während die Coolidge-Röhre und der Transformator wenig berücksichtigt sind. Die Behandlung der einzelnen Fragen und technischen Schwierigkeiten, die bei der Verwendung der Röntgenstrahlen für die Diagnostik auftreten, ist sehr gut ausgearbeitet und erläutert. Die Tiefentherapie ist nicht ausführlich genug behandelt. Überhaupt ist dem modernen Betriebe gegenüber den überholten röntgentechnischen Dingen viel zu wenig Platz gewidmet. Doch bietet das Buch dem Praktiker in dem, was es bringt, eine Fülle wissenswerter Dinge. Die Literaturangabe ist spärlich. Albrecht.

Otto Ruff, Anleitung zum chemischen Praktikum. Für Studierende des Bergbaus und der technischen Physik und für Kandidaten des höheren Lehramts. IV u. 52 S. mit 11 Abbildungen. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1926. M. 3.60.

Das Büchlein soll Anregungen zur praktischen Arbeit im chemischen Laboratorium und zu deren Ergänzung durch eigene Überlegungen geben. Da es für Studierende, die Chemie als Nebenfach gewählt haben, bestimmt ist, ist sein Aufbau ein anderer wie der der üblichen Lehrbücher der analytischen Chemie. Es gliedert sich in zwei Teile, in experimentelle und theoretische Grundlagen der Chemie, in dem in der Hauptsache nach dem periodischen System geordnet das Verhalten der einzelnen Elemente, daneben aber auch die Grundfragen der physikalischen Chemie abgehandelt werden, und in Beispiele praktischer Verwertung chemischen Wissens, die einiges aus der qualitativen, quantitativen und präparativen Chemie bringen.

O. Ruff hat es meisterhaft verstanden, die Grundlagen und die Haupttatsachen der Chemie in dem kleinen Werke so zu behandeln, daß es nicht nur geeignet ist, den Studierenden des Bergbaus, der technischen Physik und des höheren Lehramts zu dienen, sondern daß es auch alle die, die sich mit Chemie nebenbei zu beschäftigen haben — und das dürften wohl sämtliche Physiker sein — mit Benutzung eines Lehrbuches der Chemie voll und ganz befriedigen kann. Wilhelm Jander.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

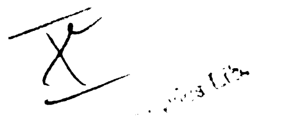
Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Hamburg Dr. Emil Artin zum planmäßigen ord. Professor der Mathematik ebenda.

Verliehen: Dem Privatdozent für reine Mathematik an der Universität Freiburg i. B. Dr. Wolfgang Krull die Amtsbezeichnung a. o. Professor.

Nobelpreise: Für Physik 1925 dem ord. Professor der Physik an der Universität Göttingen Dr. James Franck und dem ord. Professor der Physik an der Universität Halle Dr. Gustav Hertz, für Physik 1926 dem ord. Professor der Physikalischen Chemie an der Universität Paris Dr. Jean Perrin, für Chemie 1925 dem ord. Professor für anorganische und Kolloidchemie an der Universität Göttingen Dr. Richard Zsigmondy, für Chemie 1926 dem ord. Professor der Physikalischen Chemie an der Universität Upsala Dr. Theodor Svedberg.

Gestorben: Der emer. ord. Professor der Physik an der Universität Wien Hofrat Dr. Franz Exner.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye,** Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 24. Ausgegeben am 15. Dezember 1926. **27. Jahrgang.**

No. 724. Printed in Germany.

INHALT:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Mit je einer Beilage betreffend Mitteilungen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik, 12. Heft, und von S. Hirzel in Leipzig, betreffend: Eggert, Lehrbuch der Physikalischen Chemie.

// PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT
vereinigt mit dem
JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 24. 15. Dezember 1926. Redaktionsschluß für No. 2 am 5. Januar 1927. 27. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die neue physikalische Anstalt der Universität Basel.

Von Aug. Hagenbach.

Am 7. März 1926 wurde die neue physikalische Anstalt der Universität Basel in Gegenwart der Behörden der Stadt, der Universitätsangehörigen und der Freunde der Physik feierlich eröffnet und von seiten der Regierung der Universität übergeben. Der Bau begann 1922, nachdem am 3. März 1922 vom Großen Rat der Baukredit für ein Physikgebäude bestehend aus einer physikalischen und physikalisch-chemischen Anstalt bewilligt worden war. Das Gebäude liegt Klingelbergstraße 82 und ist 200 m von der nächsten Tramlinie entfernt. Im Quartier liegen nur Wechselstromkabel, so daß die elektrischen Störungen erträglich sind. Die Pläne sind von Herrn Hochbauinspektor Hünerwadel am Baudepartement entworfen und ausgeführt worden. Auch der Bau wurde von ihm geleitet. Die elektrischen Einrichtungen sind von den Firmen Brown-Boveri & Co. in Baden und Klingelfuß & Co. Basel ausgeführt worden.

Im folgenden soll kurz über die Einteilung und die Inneneinrichtung des physikalischen Teils des Gebäudes berichtet werden. Die Gesamtansicht des Gebäudes kommt in Fig. 1 zur Geltung, wobei zu bemerken ist, daß der linke Teil des Gebäudes bis zum rechten Turm der Physik, der rechte Teil der physikalischen Chemie zugeteilt ist. Die Länge des Gebäudes, soweit es der Physik dient, beträgt 63 m. Die beigegebenen Pläne der drei Stockwerke und des Kellergeschosses lassen die Einteilung am einfachsten erkennen.

Allgemeines. Der Unterbau, das Kellergeschoß, ist in Beton ohne Eisen ausgeführt, der Oberbau aus Backstein, die Steinhauerarbeiten im Innern aus Naturstein und außen aus Kunststein. Die Böden sind aus Beton zwischen Eisenträgern in relativ kleinen Abständen konstruiert. Von der Eisenkonstruktion ist man abgegangen bei dem Boden des großen Hörsaals und den des ersten und zweiten Stockwerkes nach Norden, wobei die Eisenträger durch Holzbalken ersetzt sind, um einigermaßen von den magnetischen Störungen frei zu sein. Die Fußbodenbelage sind auf den Betonböden entweder Linoleum auf Massivdecken in Räumen, in denen mit Quecksilber gearbeitet wird, z. B. im ganzen Praktikum, oder Asphaltparkett auf Massivdecken. Über den Holzböden ist Eichenparkett auf Blindböden gelegt, während der Maschinenraum einen Boden mit Plattenbelag hat. Die Warmwasserpumpen-Heizung mit zwei Kesseln bedient die beiden Institute gemeinsam. Die Temperaturen werden mit Fernthermometern kontrolliert. Die Verdunklungseinrichtungen in den Hörsälen und fast allen Laboratorien sind

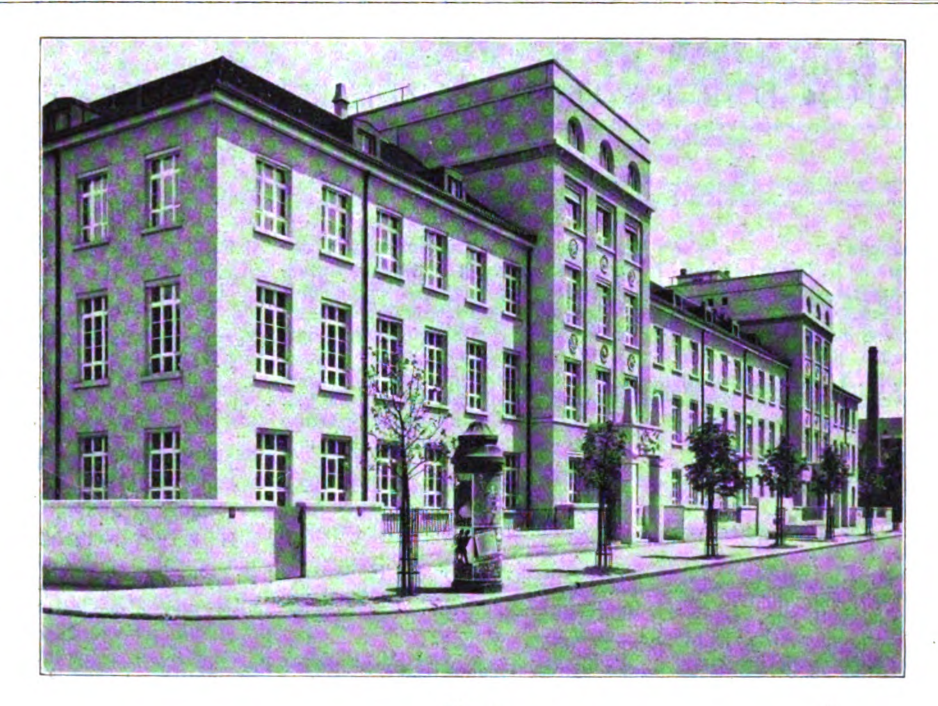


Fig. 1.

Rolläden, die in Nuten laufen und das Licht vollständig abhalten. Die Fenster sind mit Ausnahme der Gänge mit doppelter Verglasung, der Höhe nach dreiteilig, wovon der untere Teil (55 cm hoch) verschlossen bleibt, während der

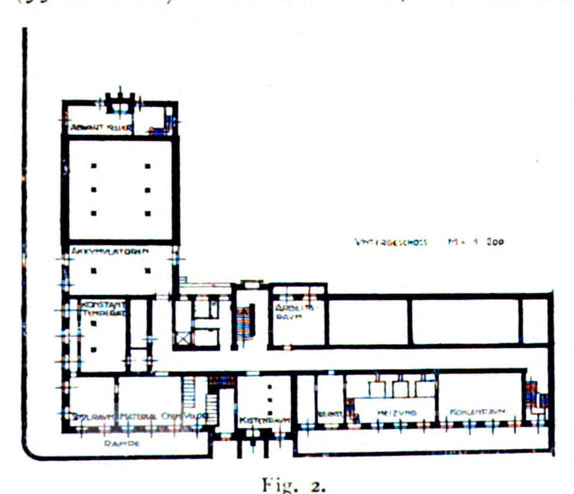


Fig. 2.

mittlere als Flügel und der obere als Klappe geöffnet werden können. Es können somit Tische mit Apparaten an die Fenster gestellt werden, ohne ein Öffnen zu verunmöglichen. Das Sonnenlicht wird durch äußere, verstellbare Storen abgehalten. In manchen Laboratorien sind an den Wänden Laufleisten mit einer oberen Nute zum Einhängen oder Anschrauben von Gegenständen geführt; kleine Tische für Fernrohre können einfach eingehängt werden. Außerdem sind in allen Laboratorien Wandkonsolen aus Holz oder sog. belgischem Granit (Marmor) zur Aufnahme von Galvanometern eingelassen.

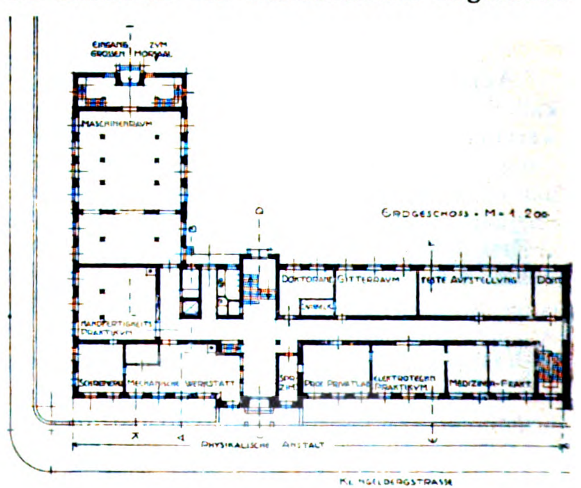


Fig. 3.

Das Kellergeschoß ist nur teilweise ausgehoben. Es enthält Heizung, Akkumulatoren und einen Raum für konstante Temperatur, der nach allen Seiten durch Doppelwände thermisch gut isoliert ist.

Im Erdgeschoß liegt unter dem großen Hörsaal im Seitenflügel der Maschinenraum mit angeschlossenem Schaltraum. Alle Maschinen sind auf Schwingungsdämpfern, Korkplatten



Fig. 4.

oder Trichopièce (Haarkuchen) montiert, um die Erschütterungen zurückzuhalten. Von elektrischen Generatoren seien erwähnt ein Doppelaggregat für zweimal 3000 Volt Gleichstrom parallel oder hintereinander schaltbar für 6 Kilowatt, ferner ein Aggregat, um Wechselstrom (Drehstrom) von Spannungen von 20—250 Volt und Frequenz von 10—90 unabhängig voneinander zu erzeugen, unter Zuhilfenahme eines Autotransformators, wobei Stromstärken bis 80 Ampère entnommen werden können. Die Maschinen sind alle so ausgeführt, daß die Anker- und Feldströme zu Übungszwecken einzeln meßbar sind. Die Schalttafel ist in dem am Handfertigkeitspraktikum anlehnenden Raum untergebracht (vgl. Fig. 3). Von dort werden die Ströme nach dem Hauptlinienwähler geleitet (auf Fig. 4 rechts in zwei Hälften geteilt und in verschließbaren Schränken eingeschlossen zu sehen). Alle Zuführungen von den Schalttafeln zu den Maschinen sind im Maschinenraum in Schächten geführt, die jederzeit begangen werden können. Im Schaltraum liegen die Kabel in einem Hohlboden und sind durch Öffnungen auch leicht zugänglich. Der Hohlboden wurde dadurch gewonnen, daß der Fußboden im Schaltraum um eine Stufe gehoben wurde. Vom Hauptlinienwähler gehen die Wahlleitungen nach den verschiedenen Etagen auf Sekundärlinienwähler, von wo wiederum durch Stecker die Verbindungen mit den Leitungen der einzelnen Laboratorien gemacht werden können. Man kann somit auf jede Leitung jede beliebige Stromquelle schalten. Auf allen Linienwählern sind die von den Elektrizitätsquellen stammenden Leitungen auf horizontalen hinter der Marmortafel liegenden Schienen geführt, während die abgehenden an vertikalen, vorn sichtbaren Schienen liegen. Die Verbindungen der gekreuzten Schienen werden durch Stecker mit Druckeinrichtung hergestellt.

In den Laboratorien sind die ankommenden Leitungen mit Schaltern versehen. Das gleiche Prinzip der Stromführung ist auch an den Experimentiertischen in den beiden Hörsälen angewendet. In Fig. 5 kann man an der Vorderwand des Experimentiertisches die Verteilungstafel sehen.

Von einer Vakuumpumpe und einem dreistufigen Luftkompressor bis 200 Atmosphären geliefert von der Firma Burckhardt in Basel gehen Leitungen nach den Hörsälen und einigen Laboratorien. Für Druckversuche bis 150000 kg steht eine Amslersche hydraulische Presse mit elektrischem Antrieb zur Verfügung. Auch die Akkumulatorenbatterien werden im allgemeinen über die Linienwähler bedient, nur nach den Hörsälen und dem Laboratorium des Vorstehers sind sie direkt geführt. Von einer 12 Volt Batterie laufen 7 Drähte direkt in Hörsäle und einige Laboratorien zu Meßzwecken. Ferner sind alle Laboratorien mit Gleichstrom von 2mal 220 Volt (Dreileitersystem), im Maschinenraum erzeugt, versehen und mit städtischem Wechselstrom Vierleiter (Nulleiter und Drehstrom von 110 Volt oder

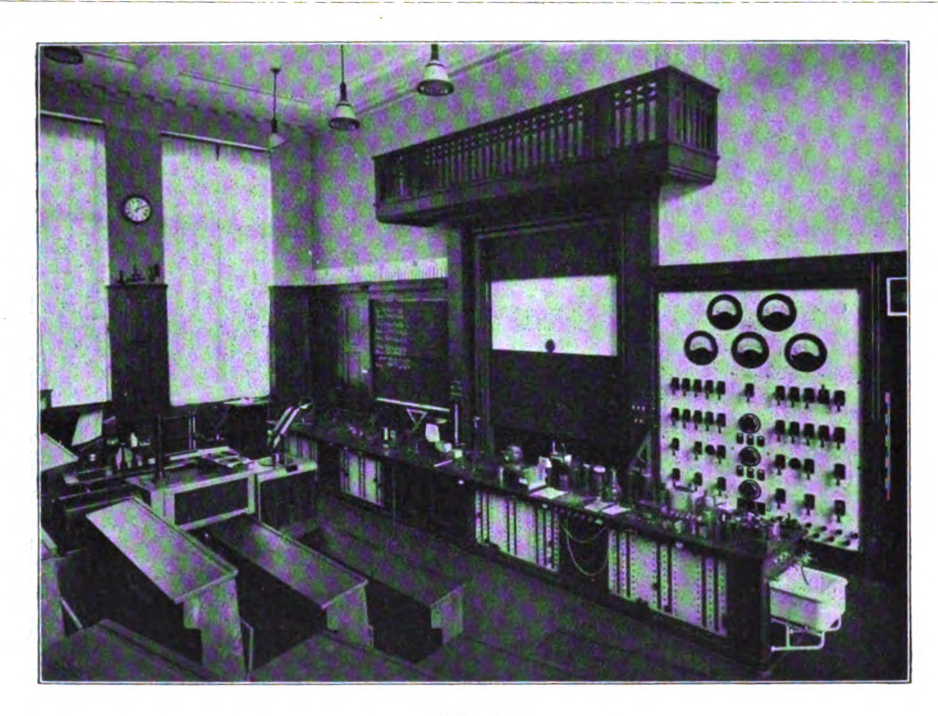


Fig. 5.

220 umstellbar gegen Nulleiter mit einem Transformator von 500 Volt herunter transformiert).

Der anschließende Raum für das Handfertigkeitspraktikum dient den Studierenden als Werkstatt. Hier ist auch der Telephonautomat für das Institut untergebracht. Unmittelbar neben dem Haupteingang ist die mechanische Werkstatt mit anschließender Schreinerei, beide mit den nötigen Bänken und Maschinen versehen. Auf der anderen Seite des Eingangs schließt sich die Abteilung für angewandte Physik und Versuchsradiostation mit Dozentenzimmer, Privatlaboratorium und Praktikantenraum an. Dann folgen zwei mit experimentellen Einrichtungen versehene Räume für den Vertreter der theoretischen Physik (im Plan als Medizinerpraktikum bezeichnet; diese sind nachträglich mit den zwei Zimmern neben der Treppe im II. Stock vertauscht worden). Gegen Norden sind die beiden Räume mit Gitteraufstellungen durch eine von beiden Seiten begehbare Dunkelkammer verbunden. Im kleineren Raum (im Plan als Doktorandenzimmer bezeichnet) ist ein Dreimetergitter auf dem mit Betonrippen versteiften Fußboden montiert. Im großen Raum ist das 6,3 m-Gitter auf einem Betonklotz von 1 m Dicke, der auf Sand ruht und vom Haus vollkommen isoliert ist, aufgestellt. Die beiden Pfeiler für das Gitter und die Kamera sind mit dem in der Mitte liegenden Pfeiler, der den Drehpunkt für den den Spalt tragenden Arm bildet, durch Betonrippen verbunden. Ein Halbkreis aus Beton trägt eine aus Winkeleisen gekrümmte Schiene, die als Fahrbahn für den Gittertisch dient. Sie wurde von der Firma Brown Boveri gebogen, sorgfältig abgedreht und der Anstalt als Geschenk vermacht. Die verbindende photographische Dunkelkammer hat wie auch die andern des Instituts auf beiden Seiten Doppeltüren, so daß sie während des Gebrauchs zugänglich sind. Der große Gitterraum besitzt einen schwebenden Fußboden, der in keinerlei Verbindung mit der Gitteraufstellung steht und die nötigen Nebenapparate tragen kann. Der große Raum daneben dient für stabile Aufstellungen. Zwei große Betonklötze von 1 m Dicke und 4 mal 6 m Fläche dienen als Unterlage für eine Anzahl fester Tische mit Platten aus belgischem Granit. Auch hier besteht keinerlei mechanische Verbindung zwischen den Betonklötzen und dem Haus, außer durch den gewachsenen Boden. Auf diese Weise hoffen wir von Erschütterungen im Gebäude frei zu sein; inwieweit die im Boden tiefer laufenden Erschütterungen von auswärts störend wirken, muß die Zukunft lehren. Der schwebende Boden hat noch mehrere Öffnungen durch die Tische oder Apparate, auf die Betonklötze gestellt werden können. Auch der kleine Raum daneben ist mit derselben Einrichtung versehen.

Im I. Stock ist der ganze Vorlesungsunterricht untergebracht. Ein Hörsaal mit rund 200 Sitzplätzen im Seitenflügel hat den Zugang direkt von außen, so daß die Hörer nicht durch

das Institut zu gehen brauchen. Ein kleiner Hörsaal von 60 Sitzplätzen wird durch die Institutstreppe erreicht. Beide Hörsäle sind durch die Vorbereitungszimmer und die Sammlung miteinander verbunden, so daß die Apparate nach beiden Hörsälen gefahren werden können. Im großen Hörsaal sind hinter dem Vortragenden 2 Wandtafeln mit mechanischem Antrieb und

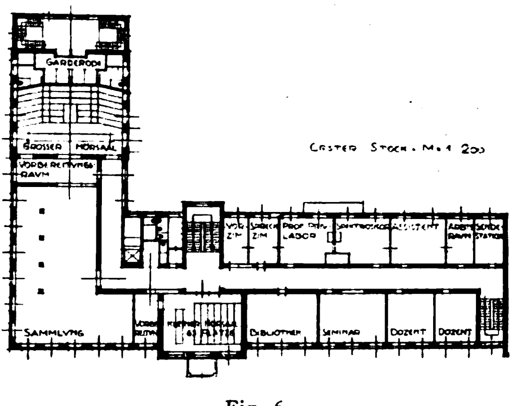


Fig. 6.

2 Projektionsschirmen, einer mit metallischer und einer mit weißer Reflexion montiert. Schreibtafeln wie Projektionsschirme kann man nach oben verschwinden lassen und man gewinnt nach Öffnen einer Türe freien Durchgang und Durchsicht nach dem Sammlungsraum. Rechts der Wandtafel liegt die Schalttafel. Drei verschieden dimensionierte Widerstände lassen sich einzeln oder gemeinsam in jeden beliebigen Stromkreis einschalten, ebenso die über dem Schaltbrett liegenden Volt- und Ampèremeter. Der Experimentiertisch hat oben eine glatte Fläche ohne jegliche Überragung. Anschlüsse für Gas, Steckkontakte für Licht sind vorn und hinten angebracht. Vakuum- und Druckluftleitungen, mit Manometern versehen, sind an einem Ende des Tisches angebracht. Wasserbecken mit je drei Hähnen versehen sind an beiden Enden des Tisches angelegt und eine verschließbare Wanne ist im Tisch eingelassen. Die Mitte des Tisches kann herausgenommen werden, entweder um freien Durchgang zu haben, oder um große Apparate auf einer unten eingesetzten Steinplatte zentral aufzustellen. Die Verdunklung geschieht geräuschlos durch drei steuerbare Motoren, wovon einer für das eine Fenster mit vorgebauter Terrasse gegen die Sonnenseite verwendet ist. Die Beleuchtung kann weitgehend variiert werden, und bei Projektionen vom Vortragenden oder vom Epidiaskop aus im ganzen gelöscht werden. In allen Beleuchtungskörpern sind rote Lampen einschaltbar für schwache Beleuchtung. Die Sitzreihen sind stark ansteigend, so daß man von jedem Platz aus den Tisch sehen kann. In der Mitte gegenüber den Projektionschirmen befindet sich ein Epidiaskop und eine Zeiss'sche optische Bank. Links von den Wandtafeln liegt noch eine weiße Projektionswand, vor die bewegliche Tafeln geschoben werden können. Die Abnahme der elektrischen Ströme geschieht von Doppelklemmen auf der

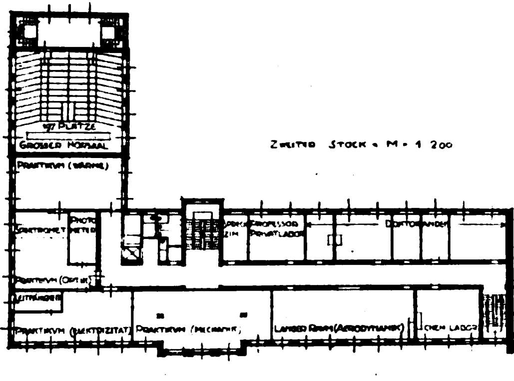


Fig. 7.

Vorder- oder Hinterseite des Tisches, indem nämlich von jeder Klemme eine Schiene im Tisch zu einer entsprechenden Klemme nach hinten geführt ist. Der schon früher erwähnte Linienwähler auf der Vorderseite des Tisches ist durch Schiebetüren aus Glas geschützt.

Der kleine Hörsaal ist im wesentlichen mit denselben experimentellen Einrichtungen versehen, nur etwas einfacher gehalten.

Anschließend an den kleinen Hörsaal findet man die Bibliothek, daneben den als Seminar bezeichneten Raum. Er dient für die theoretischen Vorlesungen und kann von den Doktoranden benützt werden bei der Ausführung graphischer Methoden und schriftlicher Arbeiten. Er wird später als Erweiterung der Bibliothek dienen. Dann folgen 2 Laboratorien von Dozenten. Auf der Nordseite liegen Sprechzimmer und Laboratorium des Vorstehers, ein Laboratorium für spektroskopische Untersuchungen und ein Raum für Assistenten. Die nächsten beiden Zimmer enthalten die Sendestation der drahtlosen Telegraphie und stehen in Verbindung mit der Antenne, die zwischen zwei 40 m hohen äußeren Türmen gespannt ist.

Der II. Stock enthält eine Anzahl Laboratorien für selbständig Arbeitende (Doktoranden) und 2 Räume für das Medizinerpraktikum gegen Norden gelegen. Das Medizinerpraktikum (die beiden ersten Räume neben der Treppe) ist mit Röntgeneinrichtung, Diathermieapparat, Saccharimeter usw. versehen, also mit Apparaten, mit denen die Ärzte später in der Praxis zu tun haben.

Eines der schmalen Laboratorien mit Blei austapeziert dient der Röntgenspektroskopie und ist durch eine Querwand mit eingesetzten Bleiglasfenstern unterteilt, so daß der Beobachter gegen Röntgenstrahlen geschützt ist. Das Anfängerpraktikum besteht aus 4 Räumen, wovon der Raum der Optik in Teilräume zerlegt ist, zum Teil durch bewegliche Vorhänge, so daß die Praktikanten sich nicht gegenseitig stören. Auch ist der Raum für elektrische Methoden mit Telephoneinstellung abgetrennt.

Dann ist noch zu erwähnen der sog. lange Raum für Untersuchungen, bei denen eine Längenausdehnung (Aerodynamik) notwendig ist. Die chemischen Arbeiten können in dem daneben liegenden Raum ausgeführt werden, er enthält unter anderen einen Kühlschrank, in dem die im Praktikum notwendigen Eismengen hergestellt werden können. Ein Lift, der auch zum Transport der schwersten Apparate benützt werden kann, verbindet die Stockwerke miteinander. Neben dem Lift ist ein turmartiger Raum von 15 m Höhe verwendbar.

Im Dach ist ein photographisches Atelier gegen Norden zu Reproduktions- und Vergrößerungszwecken verbunden mit Dunkelkammer eingebaut.

Über dem großen Hörsaal ist eine Wohnung für den Abwart bestehend aus 5 Zimmern, Küche und Badezimmer eingerichtet.

Die Kosten des ganzen Gebäudes, das die physikalische Chemie, die Physik und über der Physik die Gerichtliche Medizin birgt, betrugen rund 3 Millionen Franken. Die Stadt Basel, die durch den Großen Rat die Summe bewilligt hat, verdient für diese große Tat den Dank der Universität.

(Eingegangen 22. Oktober 1926.)

Neue Beobachtungen am selbsttönenden Kristall.

Von Franziska Seidl.

Nachdem die von mir angekündigten[1]) Untersuchungen „Über das Verhalten des selbsttönenden und schwingenden Kristalles in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Gasdrucken“ noch einige Zeit in Anspruch nehmen werden, möchte ich vorerst über Beobachtungen anderer Art berichten.

Für die Beobachtungen, welche bisher über den selbsttönenden Kristall gemacht wurden, kam die Schaltung in Betracht, wie sie bereits von Lossew für den Kristall als Schwingungserzeuger verwendet wurde. Kristall und Gegenelektrode werden einem Schwingungskreis parallel gelegt. Um die Schwingungen vom Gleichstromkreis fernzuhalten, wird in denselben eine Drosselspule eingeschaltet und auf diese Weise Dämpfungen im Schwingungskreise nach Möglichkeit zu vermeiden gesucht.

Zur Aufnahme der statischen Charakteristik wurde von mir die Schaltung (Fig. 1) verwendet.

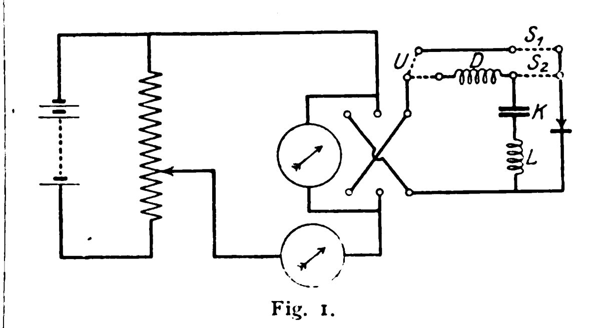


Fig. 1.

Durch den Umschalter U und die Schalter S_1 und S_2 bestehen drei Schaltungsmöglichkeiten.

1. Schwingungskreis parallel zum Kristall mit vorgeschalteter Drossel.
2. Schwingungskreis parallel zum Kristall ohne Drossel.
3. Kristall ohne Schwingungskreis und ohne Drossel.

Zwecks Aufnahme der vollständigen Charakteristik wurde auch ein Kommutator in den Stromkreis gelegt. Die Aufnahme erfolgte in der Weise, daß zunächst der Kristall zum Tönen gebracht und hernach Schwingungskreis und Drossel abgeschaltet wurden. Zur Kontrolle, ob die Einstellung während der Aufnahme erhalten blieb, wurden am Ende der Messung wieder Drossel und Schwingungskreis zugeschaltet. In Fig. 2 ist eine solche Aufnahme wiedergegeben.

Die Aufeinanderfolge der Punkte bei Spannungssteigerung und Erniedrigung ist durch den Pfeil im Verlauf der Kurve angedeutet. Da es nicht möglich ist, die Spannung an der Kontaktstelle allein zu messen, sondern stets ein Spannungsabfall im Kristall mitgenommen werden muß, entspricht die Charakteristik zwar nicht der tatsächlichen Form an der Kontaktstelle; ihr Charakter muß jedoch im allgemeinen erhalten bleiben. Auffallend ist die analoge Form der Charakteristikäste für beide Stromrichtungen. Die Abweichungen in der Spannungsgröße des ansteigenden und abfallenden Astes können wohl nicht auf eine Ermüdung zurückgeführt werden.

1) Physik. Zeitschr. 27. 64, 1926.

da Messungen während eines elfstündigen konstanten Tönens praktisch gleiche Strom- und Spannungswerte, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich, ergeben haben.

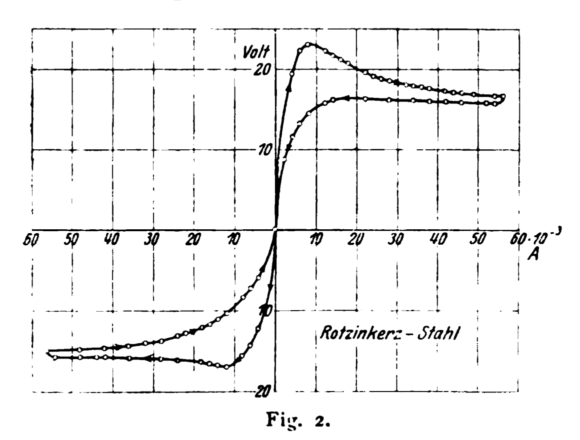


Fig. 2.

Die Einstellung erfolgte auf einer Seitenfläche, somit in Richtung senkrecht zur Hauptachse.

Die Einschaltung geschah um 8 Uhr 15 Min. morgens.

Erste	Ablesung:	8	Uhr	15	Min.	24	Milliamp.	11,75	Volt
Zweite	„	9	„	15	„	24	„	11,75	„
Dritte	„	10	„	15	„	24	„	11,75	„
Vierte	„	11	„	15	„	24	„	11,75	„
Fünfte	„	12	„	15	„	23,9	„	12,05	„
Sechste	„	3	„	15	„	24	„	12,00	„
Siebente	„	4	„	15	„	24	„	12,00	„
Achte	„	5	„	15	„	23,9	„	12,05	„
Neunte	„	6	„	15	„	23,9	„	12,15	„
Zehnte	„	7	„	15	„	23,9	„	12,15	„

Als Beobachtungsmaterial diente wie bei allen bisherigen Versuchen Rotzinkerz und Stahl.

Die Aufnahmen der statischen Charakteristik wurden an orientierten Spaltstücken von Rotzinkerz gemacht und anschließend neuerdings Untersuchungen hinsichtlich der Abhängigkeit der Erscheinungen des Schwingens und Selbsttönens von den Kristallachsen ausgeführt. Das Versuchsmaterial wurde von Herrn Koppi gespendet, wofür ich ihm sehr zu Dank verpflichtet bin, denn alle, welche jemals mit Rotzinkerz zu tun gehabt haben, wissen, wie schwer es ist, gut ausgebildete Kristallstücke zu bekommen.

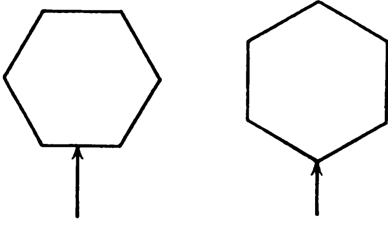


Fig. 3 u. 4.

Die Metallspitze wurde einerseits in Richtung der Hauptachse, andererseits in Richtungen, wie sie die Figuren 3 und 4 zeigen, aufgesetzt.

In allen Fällen waren Stellen vorhanden, an denen der Kristall zum Tönen gebracht werden konnte.

Auch wurde an verschiedenen Kristallstellen nochmals die Abhängigkeit von der Polarität geprüft und gefunden, daß die Spannungsintervalle innerhalb welcher an ein und derselben Stelle das Tönen auftritt, sich überdecken, wenn der Kristall einmal positiv, das andere Mal negativ gepolt wird.

Gelegentlich des Kontrollversuches nach einer der vorerwähnten Charakteristikaufnahmen bemerkte ich, daß bei Zuschaltung des Schwingungskreises allein das Tönen schon einsetzte, bevor noch die Drossel demselben vorgeschaltet worden war. Dabei war die Intensität des Tönens bedeutend stärker als in der normalen Schaltung mit Drossel.

Schon im Vorjahre machte ich die Beobachtung, daß zuweilen eine Einstellung erreicht werden kann, bei der das Tönen in kleinen Zeitintervallen erfolgt. Es wurde versucht eine Einstellung zu treffen, bei der ein streng periodisches Tönen auftritt. Dies war tatsächlich möglich; der Ton setzte mit seiner vollen Stärke ein und aus und am Voltmeter zeigte sich im selben Rhythmus ein Spannungsabfall von ungefähr 3 Volt. Verändert man die Kapazität, so ändert sich auch das Zeitintervall des intermittierenden Tönens. Es wird mit abnehmender Kapazität kleiner.

Dies erinnert an die bereits bekannte Erscheinung des periodischen Zündens und Löschens einer Glimmlampe, wenn zu ihr parallel ein Kondensator und in Serie mit dieser Gruppe ein hoher Widerstand an eine Gleichspannungsquelle gelegt wird. Der Kondensator wird über den Widerstand von der Gleichspannungsquelle bis zur Zündspannung geladen. Hierauf entlädt sich der Kondensator über die leitend gewordene

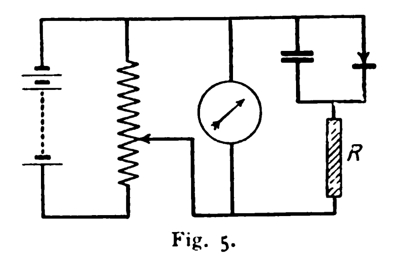


Fig. 5.

Glimmlampe bis zur Verlöschungsspannung. Ist in den Stromkreis ein Telephon eingeschaltet, so kann man den in demselben gleichzeitig mit dem Zünden hervorgerufenen Ton hören. Da nun



auch mit dem Kristall, zwar unter anderen Bedingungen, dieses bei der Glimmlampe auftretende periodische Tönen zu beobachten ist, lag der Gedanke nahe, den Kristall überhaupt in Glimmlampenschaltung als Schwingungserzeuger und selbsttönenden Kristall zu verwenden. (Fig. 5.) Als Widerstand R wurde 0,1 Megohm und als Kondensator eine variable Kapazität von 0,001 bis 1 Mikrofarad benützt. Tatsächlich bestätigte sich diese Annahme. Der Ton war sehr rein, seine Höhe ändert sich mit der Spannung und der Kapazität. Infolge der Eigenschaft des Selbsttönens war das Einschalten eines Telephons als

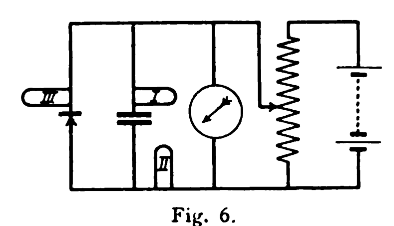
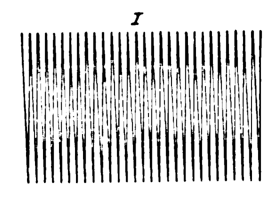
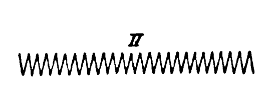


Fig. 6.

Schwingungsindikator überflüssig. Die Lautstärke hängt von der Kristallstelle ab. Es ist manchmal das Spannungsintervall zwar klein, in dem das Tönen zustande kommt, aber es enthält dann gewöhnlich ein scharf ausgeprägtes Intensitätsmaximum. Mit der Spannung nimmt die Frequenz zu, mit der Kapazität ab. Wesentlich ist wieder der Druck oder mit anderen Worten, der Übergangswiderstand an der Kontaktstelle zwischen Kristall und Metallspitze. Es sei hier erwähnt, daß die letzten Untersuchungen mit Spannung. In dieser Schaltung werden sehr hohe Frequenzen erzielt. Es ändert sich auch in diesem Falle die Tonhöhe mit der Spannung und Kapazität. Wenn man eine tadellose zweckentsprechende Einstellvorrichtung hat, kann fast jede Kristallstelle zum Tönen gebracht werden. Frequenzen um 1000 Hertz herum gehören in dieser Schaltung schon zu tiefen Tönen. Ich glaube fast behaupten zu dürfen, daß Frequenzen über Hörfrequenz in dieser Schaltung erzeugt werden können. Dies muß erst mit dem Glimmlichtoszillographen festgestellt werden, der mir für diese Untersuchungen bereits in Aussicht gestellt wurde.

Die Schwingungszahlen wurden mit einem Siemens-Schleifenoszillographen festgestellt. Fig. 7 zeigt die Oszillogramme, welche an drei in Fig. 6 bezeichneten Stellen der Schaltung aufgenommen wurden. Zu bemerken ist, daß bei den Oszillogrammen 2 und 3 die Amplitude des überlagerten Gleichstromes nicht eingetragen ist. Die Frequenz betrug bei den Aufnahmen der in Fig. 7 wiedergegebenen Oszillogramme 3808,42 Hertz, die verwendete Kapazität 1 Mikrofarad. Die Übereinstimmung der Schwingungszahlen bei den drei Aufnahmen ist eine vollkommene, trotzdem nach jeder Aufnahme, da immer dieselbe Schleife verwendet wurde, zur Schaltungsänderung der Oszillographenschleife der erregende Gleichstrom unterbrochen werden mußte. Somit konnten alle drei Aufnahmen an derselben Kristallstelle und bei gleichem Drucke erfolgen. Dies gibt wiederum einen Beweis für die Stabilität der Schwingungen. Für Schaltung (Fig. 6) genügt es, eine





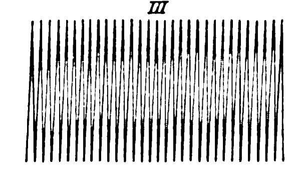


Fig. 7.

Grammophonnadeln gemacht worden sind; sie erweisen sich für diesen Zweck als ein ganz ausgezeichnetes Material. Vor allem ist eine gute Einstellung mit der Spitze möglich und außerdem sind Verbiegungen ausgeschlossen.

Ein weiterer Versuch zeigte, daß das Tönen auch dann zustande kommt, wenn der hochohmige Widerstand abgeschaltet und nur der relativ kleine Widerstand im Stromkreise übrig bleibt. (Fig. 6.)

Überraschend ist in dieser Schaltung die Lautstärke und die scharfe Ausprägung des Intensitätsmaximums für eine ganz bestimmte Spannung von 8 Volt an den Kristall zu legen, um ein reines, stabiles, lautstarkes Tönen zu erhalten. Bei der Lossewschen Schaltung waren dazu 30 und mehr Volt nötig. Außerdem war die Lautstärke bedeutend geringer.

Das Tönen trat auch auf, wenn der Kondensator abgeschaltet wurde. Stabil konnten diese Töne bisher aber nur dann erhalten werden, wenn als Gleichstromquelle unter Verwendung eines Potentiometers, das Lichtnetz benützt wurde. (Es sei hier noch erwähnt, daß sonstige Untersuchungen mit Akkumulatoren gemacht wurden.) Merkwürdigerweise ändert sich mit Spannungs-

zunahme oder -abnahme wohl die Intensität des Tones, aber kaum merklich die Höhe desselben. Da es ja nicht ausgeschlossen ist, daß der den Ton erzeugende Wechselstrom seinen Ursprung im Netz hat, wurde in einem weiteren Versuch die Netzspannung durch Akkumulatorenspannung ersetzt, das Potentiometer jedoch beibehalten. In diesem Falle waren zwar hohe Töne zu hören, die aber nicht stabil erhalten werden konnten. Den Effekt des Selbsttönens in dieser Schaltung (Fig. 8) zu erzielen ist sehr

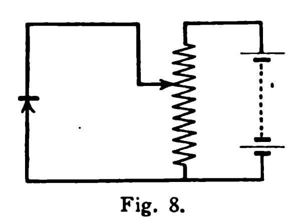


Fig. 8.

schwierig und bedarf einer besonders sorgfältigen Einstellung.

Eine solche wurde durch Verwendung der Einstellvorrichtung in Telephonkonstruktion möglich. Nähere Angaben darüber finden sich in den Wiener Akademie-Berichten[1]).

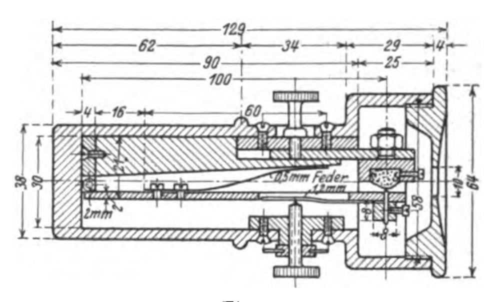


Fig. 9.

Bringt man den Kristall in die anfangs erwähnte Glimmlampenschaltung, so zeigt er ebenfalls wie die Glimmlampe die Eigenschaft, beim Abwärtsgehen mit der Spannung bei tieferem Spannungswerte mit dem Schwingen einzusetzen als beim Aufwärtsgehen mit der Spannung die Schwingungen aussetzten.

Weitere diesbezügliche Untersuchungen werden zu einem späteren Zeitpunkte mitgeteilt werden.

1) Wien. Ber. (IIa) **135**, Heft 9, 1926.

Wien, Erstes Physikalisches Institut, 28. Oktober 1926.

(Eingegangen 2. November 1926.)

Über das Intensitätsverhältnis der Hauptseriendubletts der Alkalimetalle[1]).

Von Hedwig Kohn und Hans Jakob.

Nach den Berechnungen von Ladenburg-Reiche[2]) ist die Gesamtabsorption innerhalb einer Spektrallinie, deren Intensitätsverteilung der Drude-Voigtschen Dispersionstheorie entspricht, bei geringer Zahl $\mathfrak{N}$ der im klassischen Sinne emittierenden und absorbierenden Zentren (Dispersionselektronen) dieser Zahl $\mathfrak{N}$ proportional, bei großer Zentrenzahl proportional der Quadratwurzel aus $\mathfrak{N}$ und dem Dämpfungsfaktor ν'. Die gleiche Gesetzmäßigkeit gilt für die Gesamthelligkeit der Spektrallinie, wenn, wie z. B. im Falle der Temperaturstrahlung, Proportionalität zwischen Emissions- und Absorptionsvermögen vorliegt. In ihrem 2. Teil wurde diese Abhängigkeit für die D-Linien der Bunsenflamme exakt bestätigt durch Messungen von H. Senftleben (Ann. d. Phys. **47**, 949, 1915; Diss. Breslau), indem gleichzeitig, bei stark variierter Na-Dampfdichte, die Helligkeit der Flamme photometrisch, die Zentrenzahl $\mathfrak{N}$ durch Messung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene bestimmt wurde. Nach den genannten Gesetzmäßigkeiten ist für das Intensitätsverhältnis (I.-V.) I_2/I_1 der Komponenten eines Dubletts, sofern diese genügend[3]) eng benachbart sind, also z. B. der Komponenten der Alkalihauptseriendubletts, bei geringer Zentrenzahl (d. h. geringer Dampfdichte und Schichtdicke) der gleiche Wert zu erwarten, wie für das Verhältnis $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1$ der diesen beiden Komponenten zugeordneten Dispersionselektronen. Diese Erwartung findet sich auch weitgehend bestätigt bei den D-Linien des Na-Dampfes; hier wurden einerseits direkte Messungen des I.-V. der Komponenten in sehr dünnen Flammen ausgeführt (Gouy 1879 — Ladenburg 1914), anderseits nach sehr verschiedenen Methoden, in Flammen und im Dampfrohr, das

1) Die vorliegende Mitteilung wurde erst während der Tagung der Deutschen Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf, September 1926 zum Vortrag angemeldet; infolge Zeitmangels konnte der Vortrag nicht gehalten werden. Der wesentliche Inhalt, sowohl bezüglich der Methode, als auch der Resultate, wurde als Diskussionsbemerkung im Anschluß an den Vortrag von Chr. Füchtbauer, Über das Intensitätsverhältnis der Hauptseriendubletts von Alkalimetallen. (Vgl. Anm. 7, S. 820) mitgeteilt.

2) R. Ladenburg u. F. Reiche, Über selektive Absorption, Sitzungsber. d. Schles. Gesellsch. f. Vaterl. Kultur v. 21. Febr. 1912; ebenso Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913; ferner: Über die Energieverteilung in den D-Linien des Natriumdampfes, Sitzungsber. d. Schles. Ges. f. Vaterl. Kultur v. 24. Febr. 1914, s. a. C. R. **158**, 1788. Sitz. v. 16. Juni 1914.

3) D. h. so eng, daß der Proportionalitätsfaktor zwischen Emissions- und Absorptionsvermögen für beide Komponenten im wesentlichen gleich ist, vgl. aber Anm. S. 825.



Verhältnis der Zahl der Dispersionselektronen ermittelt: durch Messung der anomalen Dispersion (Roschdestwenski 1912, 1916), der Absorption innerhalb der Linie (Füchtbauer und Schell 1912), der Magnetorotation (Senftleben 1914 — Minkowski 1920/1926[1])). Der Wert 2 : 1, der sich hier, unabhängig von Temperatur, Druck und Dampfdichte, übereinstimmend für I_2/I_1 und $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1$ ergibt, ist zugleich der Wert, den die in neuerer Zeit (1924) von Burger und Dorgelo[2]) aufgestellten Intensitätsregeln (Regel III) erwarten lassen; denn die Gewichte der Ausgangsniveaus $2p_2$ und $2p_1$ der beiden Komponenten des betrachteten Hauptseriendubletts stehen im Verhältnis 2 : 1.

Auf Grund der Intensitätsregeln sowie ihrer korrespondenzmäßigen[3]) Deutung war aber weiter zu erwarten, daß sich auch für das I.-V. der Dublettkomponenten höherer Hauptserienglieder, ebenso für das Verhältnis der $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1$-Werte an diesen Gliedern, unabhängig von der Gliednummer bzw. der Hauptquantenzahl, übereinstimmend der Betrag 2 : 1 ergeben würde[4]). Die Experimente, die zum Teil lange vor der Aufstellung der Intensitätsregeln ausgeführt sind, ergaben bisher Folgendes: Messungen der anomalen Dispersion (Bevan[5]), Roschdestwenski[6])), führten bei den höheren Hauptseriengliedern von *Cs* und *Rb* zu einem starken Anstieg des Verhältnisses $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1$ mit der Gliednummer, während am 1. Glied auch hier $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1$ gleich 2 ist. Bei *K* wurde jedoch auch am 2. Hauptserienglied $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1$ annähernd gleich 2 gefunden. Messungen der Absorption (Füchtbauer und Mitarbeiter[7])) ergaben gleichfalls ein Ansteigen von $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1$ mit der Gliednummer, welches das Gesetz vermuten ließ, daß dieser Wert für entsprechende Hauptseriendubletts aller Alkalien der gleiche ist und zwar gleich $m : 1$ für das Dublett $1s—mp$.

1) Eine eingehende Besprechung dieser Arbeiten wird in einer Mitteilung von R. Ladenburg, Zeitschr. f. Phys. **4**, 469, 1921 gegeben.

2) H. C. Burger u. H. B. Dorgelo, Beziehung zwischen Intensitäten und inneren Quantenzahlen. Zeitschr. f. Phys. **23**, 258, 1924; H. B. Dorgelo, Die photographische Spektralphotometrie. Physik. Zeitschr. **26**, 756, 1925.

3) A. Sommerfeld u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **11**, 131, 1921; W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **31**, 617, 1925.

4) Aus den Messungen der Aufspaltung im Zeeman-Effekt innerhalb der Hauptserie der Alkalien (Back, Diss. Tübingen 1921), geht hervor, daß das Gewichtsverhältnis der p-Niveaus sich mit der Hauptquantenzahl nicht ändert.

5) B. v. Bevan, Proc. Roy. Soc. **85**, 66, 1911.

6) D. S. Roschdestwenski, Ann. d. Phys. **39**, 307, 1912; ferner ders., Transact. Optic. Inst. in Petrograd, Vol. II, Nr. 13. 1—40, 1921.

7) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96—134, 1913; Chr. Füchtbauer n. H. Bartels, Zeitschr. f. Phys. **4**, 337, 1921; H. Bartels, Ann. d. Phys. **65**, 143, 1921.

Bei der Tagung der Deutschen Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf, September 1926, trug Herr Füchtbauer über neue, methodisch noch verfeinerte Absorptionsmessungen am 3. Hauptserienglied des Cäsiums vor, deren Resultate durchaus eine Bestätigung seiner früheren Ergebnisse bedeuten, vgl. den Bericht S. 853 (Physik. Zeitschrift 1926).

Von direkten Intensitätsmessungen in Emission liegt aus früherer Zeit nur eine solche von Gouy[1]) am 2. *Rb*-Glied vor, die zwar eine Extrapolation enthält, aber jedenfalls zu einem Wert > 2 führt. Nach den in der neueren Zeit ausgearbeiteten photographisch-photometrischen Methoden wurden gelegentliche Messungen des I.-V. der Dublettkomponenten ausgeführt von Dorgelo[2]) am 2. *Cs*-Glied, von Frerichs[3]) am 2. *K*-Glied, systematische Untersuchungen von Oudt[4]) am 2. und 3. *Rb*-Glied, die durchweg im Gegensatz zu den ebengenannten anderweitigen Messungen den Wert 2 : 1 ergaben. Messungen von Oudt am 2. *Cs*-Glied, in der Gebläseflamme erzeugt, führten zu schwankenden Resultaten zwischen 2 : 1 und 5 : 1.

Im Breslauer Institut wurden vor einigen Jahren neue Intensitätsmessungen nach der exakten photographisch-photometrischen Methode in Angriff genommen, im Anschluß an die eingangs genannten theoretischen und experimentellen Untersuchungen und zur Klärung der Diskrepanzen zwischen den damals vorliegenden Dispersions- und Absorptionsmessungen einerseits, den Intensitätsregeln und ihren Folgerungen anderseits. Die ersten von H. Jakob[5]) angestellten Versuche[6]) führten zu dem Ergebnis, daß am 2. *Rb*-Glied, bei relativ starker Variation der Dampfdichte (etwa 1 : 8), ebenso am 2. und 3. *Cs*-Glied, innerhalb enger Fehlergrenzen das Intensitätsverhältnis 2 : 1 sei. Durchaus im Gegensatz hierzu stehen die Resultate, die Filippov[7]) in diesem Frühjahr publizierte. Er erhielt am 2. *Cs*-Glied Werte für das I.-V., die systematisch mit abnehmender Konzentration (8 bis $^1/_4$ normal) der in die Bunsenflamme eingeführten Salzlösung zunehmen und zwar vom Betrage 3,4 auf 3,8. Er schließt auf den Wert 4 bei unendlich geringer Dampfdichte.

Bei den Messungen des I.-V. an den ge-

1) G. L. Gouy, Recherches Photométriques sur les Flammes Colorées, Ann. de chemie et de physique (5) **18**, 5—501, 1879.

2) H. B. Dorgelo, The Intensities of the Components of Multiple Spectral Lines. Diss. Utrecht, 1924.

3) R. Frerichs, Zeitschr. f. Phys. **31**, 305, 1925.

4) F. W. Oudt, Zeitschr. f. Phys. **33**, 656, 1925.

5) H. Jakob, Naturwissensch. **13**, 906, 1925 (vorläufige Mitteilung).

6) Diese Versuche wurden ursprünglich auf Veranlassung von R. Ladenburg begonnen und nach dessen Fortgang von Breslau (Herbst 1924) unter der Leitung von H. Kohn fortgeführt.

7) A. Filippov, Zeitschr. f. Phys. **36**, 477, 1926.

nannten Hauptseriengliedern in Emission liegt eine prinzipielle Schwierigkeit vor, die auch allgemein erkannt und betont worden ist: infolge der Absorption der Strahlung der untersuchten Linien durch die unangeregten Dampfatome, die für die beiden Komponenten verschieden ist, entsprechend ihrem verschiedenen Emissionsvermögen, wird das I.-V. verzerrt und zwar verkleinert, verglichen mit seinem „wahren" Wert. $(I.\text{-}V.)_w$ bei „unendlich geringer" Zentrenzahl. Im allgemeinen wird man also ein zu kleines I.-V. messen. Im Grenzfall hoher Zentrenzahl, wo nach der eingangs genannten Theorie die Gesamthelligkeit, wenigstens im Fall der Dispersionsverteilung in der Linie, proportional der Wurzel aus der Zentrenzahl ansteigen soll, wird das I.-V. der Dublettkomponenten gleich der Wurzel aus dem Verhältnis der Dispersionselektronen[1]), bzw. gleich der Wurzel aus $(I.\text{-}V.)_w$, was bei den *D*-Linien der Bunsenflamme tatsächlich eintritt, und worauf bereits Filippov (l. c.) hingewiesen hat.

Um diese Verkleinerung des I.-V. möglichst herabzudrücken, wurde bei den erwähnten Versuchen von Jakob eine äußerst dünne und schwach gefärbte Knallgasflamme, ähnlich der Flamme eines Schnittbrenners, verwendet, deren Temperatur jedoch so hoch war, daß auch bei sehr geringer Dampfdichte die Zahl der angeregten Atome und damit die Helligkeit der Linien für die photographisch-photometrische Untersuchung ausreichend wurde.

Trotzdem stiegen uns Bedenken auf, im besonderen auch auf Grund der von Filippov erhaltenen Ergebnisse, ob die Zentrenzahl in dieser Flamme im Sinne des oben Gesagten als „unendlich klein" zu bezeichnen sei. Wir haben daher die Versuche gemeinsam wieder aufgenommen und zum Zwecke einer quantitativen Prüfung dieser Frage gemäß der von Gouy (l. c. 1879) vor jetzt bald 50 Jahren durchgeführten schönen Methode gleichzeitig mit der Messung des I.-V. der Komponenten eine Messung der Linienabsorption durchgeführt. Nach der Definition von Ladenburg-Reiche (l. c. 1912) wird hierunter die Gesamtabsorption verstanden, die das Licht einer Spektrallinie erleidet, das von einem dem absorbierenden Strahler völlig gleichen Strahler ausgeht: also im vorliegenden Fall die Absorption der untersuchten Flamme für das Licht einer zweiten völlig gleichen Flamme. Man bestimmt die Linienabsorption A_L gleichfalls durch eine Intensitätsmessung, nämlich durch Messung des Helligkeitszuwachses bei Verdoppelung der leuchtenden Dampfschicht. Denn es ist die Helligkeit $\overline{I}$ bei doppelter Schicht gegeben durch

$$\overline{I} = I + I(1 - A_L),$$

oder

$$\frac{\overline{I}}{I} = k = 2 - A_L.$$

Gouy (l. c. 1879) hat die Abhängigkeit des Quotienten k von der Linienhelligkeit I für verschiedene Linien der Alkalien und Erdalkalien gemessen und in allen untersuchten Fällen einen so ähnlichen Verlauf gefunden, daß unbedingt eine weitgehende Allgemeingültigkeit in ihm zu vermuten ist: von einem dem Wert 2 angenäherten Betrag bei sehr geringer Zentrenzahl[1]) ausgehend, fällt k bei Vergrößerung der Zentrenzahl relativ schnell ab und erreicht schon bei mäßig großer Zentrenzahl einen Grenzwert $\sim 1{,}41$, d. h. $\sim \sqrt{2}$, entsprechend einer Linienabsorption von ca. 59 Proz. Sowohl diesen Verlauf von k, wie seinen Grenzwert geben die Berechnungen von Ladenburg-Reiche (l. c. 1912 und 1914) gut wieder; sie nehmen bei kleiner Dampfdichte und Helligkeit Rayleighsche Verteilung, bei großer Dampfdichte Dispersionsverteilung innerhalb der Linie an.

Bei den vorliegenden Versuchen wurde zur Linienemission wiederum eine sehr heiße Knallgasflamme (Wasserstoff—Sauerstoff) verwendet, in die die zur Färbung dienende Salzlösung durch Zerstäubung eingeführt wurde. Da es nicht möglich war, zwei völlig gleiche Flammen herzustellen und auch keine Gewähr für eine genaue Reproduzierbarkeit der benutzten Flamme bei verschiedenen Aufnahmen vorlag, nahmen wir die Verdoppelung der Schichtdicke durch Spiegelung der Flamme vor und wählten eine Versuchsanordnung, bei der die Linien der ungespiegelten Flamme, also einfachen Schicht, und die der durch Spiegelung verdoppelten Schicht gleichzeitig auf der photographischen Platte aufgenommen wurden. Zu diesem Zweck wurde die Flamme zwischen zwei Blenden ein-

1) Streng genommen bleibt natürlich die Anwendbarkeit dieser Theorie im Einzelfall zu untersuchen, d. h. es wäre festzustellen, ob unter den gegebenen Bedingungen noch Dispersionsverteilung vorliegt; vgl. hierzu die neuen Ergebnisse von R. Minkowski, Zeitschr. f. Phys. **36**, 839, 1926.

1) Mit Hilfe der später in *Na*-Flammen ausgeführten Messungen von H. Senftleben (Diss. Breslau 1915; Ann. d. Phys. **47**, 949, 1915), bei denen gleichzeitig die Helligkeit, die Linienabsorption und die Zahl $\mathfrak{N}$ der Dipersionselektronen bestimmt wurde, und der $\mathfrak{N}$-Bestimmungen von Minkowski (Diss. Breslau 1921; Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921) im Dampfrohr kann man berechnen, daß dem k-Wert 1,9 ein Partialdruck des *Na*-Dampfes von etwa 10^{-6}, dem Grenzwert $k = 1{,}41$ auch erst ein Partialdruck von etwa 5×10^{-5} mm entspricht; bei höheren Seriengliedern, bei denen $\mathfrak{N}$ nur einen Bruchteil der Zahl der Atome ausmacht, können diese Drucke entsprechend höher sein.

geschlossen, von denen die hintere. d. h. dem Spektrographen abgewandte, mittels eines Hohlspiegels am Ort der vorderen abgebildet wurde; eine kleine Neigung des Hohlspiegels gegen die Achse des Strahlenganges bewirkte, daß die eine Hälfte der Blende nur mit Strahlung der einfachen, die andere mit Strahlung der verdoppelten Schicht belegt war. Das Gleiche gilt für den Spektrographenspalt, auf dem die vordere Blende abgebildet wurde; hier war eine scharfe Grenzkante zu erkennen.

Zur Bestimmung des I.-V. sowohl zwischen den Dublettkomponenten $\left(\frac{I_2}{I_1} \text{ bzw. } \frac{\overline{I}_2}{\overline{I}_1}\right)$ als auch zwischen der Strahlung der doppelten und einfachen Schicht $\left(k_1 = \frac{\overline{I}_1}{I_1}, \text{ bzw. } k_2 = \frac{\overline{I}_2}{I_2}\right)$ wurden die Aufnahmen in bekannter Weise durch einen für diese Messungen von der Firma Zeiß besonders angefertigten Absorptionskeil aus Uviolglas hindurch vorgenommen, dessen Kante in der Spaltebene, senkrecht zum Spalt, verläuft[1]). Bei der oben geschilderten Anordnung zeigt eine Linie nun nicht mehr einen kontinuierlichen Schwärzungsabfall über ihre ganze Länge, entsprechend dem durch den Keil bewirkten exponentiellen Abfall der Intensität längs des Spaltes; vielmehr springt die Schwärzung am Ort, wo die Strahlung der doppelten Schicht einsetzt, plötzlich auf einen höheren Wert. Die am Hartmannschen Mikrophotometer[2]) ausgemessenen Schwärzungen werden zur Berechnung der I.-V. als Funktion des Spalt- bzw. Keilortes (Abstand von einer Null-Marke) in Kurven eingetragen. Man erhält so (vgl. die beiden Figuren) 4 parallel zueinander verlaufende Kurven; I und $\overline{I}$ beziehen sich auf die schwache Komponente in einfacher und doppelter Schicht, II und $\overline{II}$ entsprechend auf die starke Komponente. Aus dem Abstand von Punkten gleicher Schwärzung bzw. dem Abstand je zweier Kurven werden die Verhältnisse der zu vergleichenden Intensitäten berechnet, mit Hilfe der zuvor für die in Betracht kommenden Wellenlängen ermittelten Werte für den Keilgradienten und das Reflexionsvermögen des Hohlspiegels.

Die Messungen wurden zunächst am 2. Glied der *Rb*- und der *Cs*-Hauptserie vorgenommen ($\lambda = 4202/4215$ Å bzw. $\lambda = 4555/4593$ Å). Der Diskussion der Resultate werde die Bemerkung vorausgeschickt, daß bei diesen Versuchen die Fehlergrenze wohl meist größer war, als bei den ersten einfacheren Versuchen von Jakob (l. c.), wo sie nur ± 3 Proz. betrug. Der Grund ist jedenfalls darin zu suchen, daß je zwei zur Auswertung eines I.-V. verwendete Kurven hier, infolge der Teilung, nur ein relativ kleines, früher ein großes Schwärzungsgebiet gemeinsam haben. Eine weitere Fehlerquelle bietet der kontinuierliche Grund[1]), der zwischen den Komponenten ausgemessen und besonders in Rechnung gezogen wurde, und der bei den dünnsten und schwächst gefärbten Flammen, die uns in diesem Zusammenhang hauptsächlich interessieren, so hohe Werte annahm, im besonderen am Ort der *Cs*-Linien, daß sich bei diesen Aufnahmen der mögliche Fehler um weitere 3 Proz. erhöhen kann. Bei der Ermittelung der k-Werte spielt der kontinuierliche Grund nur eine untergeordnete Rolle; doch geht in ihre Berechnung wiederum noch das Reflexionsvermögen bei der Spiegelung ein, so daß die Absolutbeträge der k-Werte jedenfalls auch höchstens auf ± 5 Proz. genau sind. Diese hohe Fehlergrenze erschwert die Diskussion der Resultate im besonderen beim *Rb*, wie wir sehen werden; wir hoffen, sie in weiteren Versuchen herabsetzen zu können.

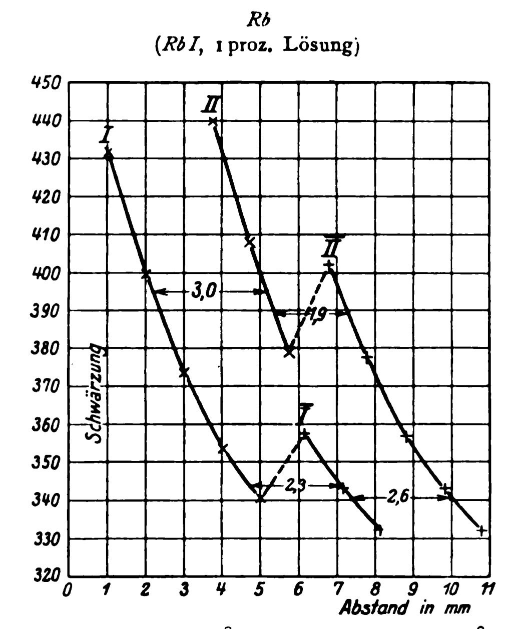
Als Beispiel für die am *Rb*-Dublett 4202/4215 erhaltenen Resultate soll die in Fig. 1 wiedergegebene Messung besprochen werden, bei welcher der sehr dünnen Knallgasflamme eine 1 proz. (0,05 normale) *Rb*-*J*-Lösung zugeführt wurde. Die Korrektion für den kontinuierlichen Grund und das auf der gleichen Platte zu 87 Proz. bestimmte Reflexionsvermögen sind bei den gezeichneten Kurven durch entsprechende Parallelverschiebung bereits angebracht.

Würde das $(\text{I.-V.})_w$ der beiden Komponenten gleich 2 : 1 sein, also nach dem oben Gesagten auch $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1 = 2$, dann müßte — Gültigkeit des für das *D*-Licht der Bunsenflamme bewiesenen, Beerschen Gesetzes vorausgesetzt — der Übergang von der schwachen zur starken Komponente, das hieße Verdoppelung der Zentrenzahl, die gleiche Helligkeitssteigerung bewirken, wie der Übergang von der Strahlung der einfachen zu der der doppelten Dampfschicht. In der

1) Ausführlichere Angaben über die Versuchsanordnung und Meßmethode werden demnächst in der Dissertation von H. Jakob (Breslau) veröffentlicht.

2) Herr Professor Ladenburg stellte uns das Mikrophotometer für die gesamten Messungen zur Verfügung, wofür wir ihm unsern besten Dank aussprechen.

1) Bei den von H. Jakob vorläufig (Naturw. 1925) mitgeteilten Versuchen, konnte der kontinuierliche Grund infolge einer Unzulänglichkeit der Methode nicht in richtiger Weise berücksichtigt werden. Hierdurch wurde ein zwar kleiner, aber doch merklicher Gang im I.-V. am 2. *Rb*-Hauptserienglied, der sich bei der angewandten Variation der Flammenfärbung bei den neuen Messungen zeigt, verschleiert. Am 2. *Cs*-Glied führte diese Unzulänglichkeit zu ziemlich beträchtlichen Fehlern, wie sich bei den neuen Messungen herausstellte. In der Veröffentlichung der Dissertation wird hierauf näher eingegangen werden.



I $1s - 3p_1 : \lambda = 4215$ Å, II $1s - 3p_2 : \lambda = 4202$ Å;
$I_2/I_1 = 2,15$, $\bar{I}_2/\bar{I}_1 = 1,96$, $\bar{I}_1/I_1 = k_1 = 1,81$, $\bar{I}_2/I_2 = k_2 = 1,64$

Fig. 1.

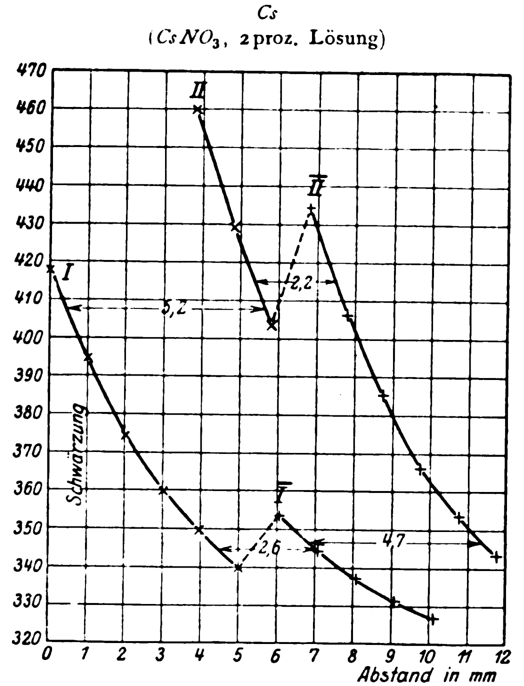
Tat aber ist die erstgenannte Steigerung die merklich größere; denn es ist der Abstand zwischen den Kurven I und II merklich größer als der zwischen I und $\bar{I}$ bzw. II und $\overline{II}$. Hieraus kann man also bereits auf ein $(\text{I.-V.})_w > 2$ schließen. (Der Teil des in die Festlegung der Kurven eingehenden ziemlich großen Fehlers, der auf den Schwärzungsmessungen beruht, bewirkt bei verschiedenen Aufnahmen oder Auswertungen nur ein systematisches Schwanken um die hier eingezeichnete Mittellage. Dagegen müßte, falls etwa mit einem zu großen Wert des Reflexionsvermögens gerechnet wurde, die Kurve $\bar{I}$ nach rechts, also auf II zu verschoben werden. Aber auch bei der größtmöglichen Korrektion in diesem Sinne würde noch ein wenn auch kleiner, so doch merklicher Abstand zwischen $\bar{I}$ und II bestehen bleiben, den wir jedenfalls als reell ansehen dürfen. Beim Cs steht, wie wir unten sehen werden, die Realität dieses Abstandes ganz außer Frage.) Aus den in die Figur eingetragenen Abständen erhält man für das gemessene I.-V. bei einfacher Schicht den Wert 2,15, was innerhalb der Fehlergrenze noch nahezu als 2 : 1 aufzufassen ist; die k-Werte ergeben sich zu $k_1 = 1,81$[1]) bzw. $k_2 = 1,64$; d. h. es liegen noch rund 20 Proz. Linienabsorption an der schwachen, 36 Proz. an der starken Komponente vor, so daß in dem Wert 2,15 also in der Tat noch nicht das $(\text{I.-V.})_u$ bei unendlich geringer Zentrenzahl erreicht ist. Auch das erhebliche Absinken des I.-V. auf 1,96 beim Übergang zur doppelten Schichtdicke, ebenso des k-Wertes beim Übergang zur starken Komponente spricht für eine noch relativ große Zentrenzahl. Bei weiterer Herabsetzung der Flammenfärbung wurden Werte des gemessenen I.-V. bis zu 2,3 erhalten; der k_1-Wert näherte sich merklich seinem oberen Grenzwert 2; bei der Größe des möglichen Versuchsfehlers ist aber noch nicht mit Sicherheit zu sagen, ob er hier schon voll erreicht ist. Für k_2 scheint es noch nicht der Fall zu sein. Wir möchten daher vermuten, daß das $(\text{I.-V.})_w$ noch größer als 2,3 ist. Auch die Resultate bei den stärksten, durch Zerstäubung in der Flamme erreichten Dampfdichten sprechen vielleicht für diese Vermutung. Bei 8 proz. Lösung ist $\bar{I}_2/\bar{I}_1$ auf 1,7, der k_2-Wert auf 1,49, d. h. nahezu auf seinen unteren Grenzwert (1,41) gesunken. Da das I.-V. erst in der Grenze auf die Quadratwurzel aus dem wahren Wert herabgedrückt wird (Gültigkeit der oben besprochenen Berechnungen und Dispersionsverteilung vorausgesetzt), so wird der Wert $(1,7)^2 = 2,9$ zwar noch um einiges, aber doch nicht wesentlich zu hoch sein[1]). Schließlich kann man noch im Rahmen der eingangs angestellten Betrachtungen folgendes versuchen: Gouy hat aus der von ihm gemessenen $k = f(I)$-Kurve unter Voraussetzung der Vertauschbarkeit von Dampfdichte und Schichtdicke eine Kurve zwischen I und der Zentrenzahl $\mathfrak{N}$ abgeleitet, der nach den Messungen von Gouy, den Berechnungen von Ladenburg-Reiche und späteren gleichzeitigen Messungen der Zentrenzahl $\mathfrak{N}$, Helligkeit und Linienabsorption von Senftleben (l. c. 1915) eine weitgehende Gültigkeit zuzukommen scheint. Aus ihr kann man ohne weiteres die Beziehungskurve zwischen k und der Zentrenzahl $\mathfrak{N}$ ableiten und mit Hilfe eines jeden gemessenen Wertepaares k_1, k_2 das Verhältnis der Zentrenzahl an beiden Komponenten bzw. das $(\text{I.-V})_w$ ablesen. Diese Bestimmung fällt jedoch, im besonderen bei höheren Dampfdichten, sehr ungenau aus, da die Kurve einen äußerst flachen Verlauf hat. In dem anfänglich steileren Abfallsgebiet der k-Werte erhält man für $(\text{I.-V})_w$ Beträge, die zwischen 2 und 2,6 liegen. Bei der durch die Figur wiedergegebenen Aufnahme wäre $(\text{I.-V.})_w = 2,45$.

1) Auch die Abweichung dieses Wertes von 2 überschreitet nicht erheblich die Fehlergrenze; es wurde aber systematisch bei allen entsprechenden Aufnahmen $k < 2$, nie > 2 gefunden.

1) Anm. bei der Korrektur: Neuerdings wurde bei Färbung mit 10 proz. Lösung $\bar{I}_2/\bar{I}_1$ zu 1,58 bestimmt, wobei $k_2 = 1,45$ war.

Roschdestwenski (l. c. 1921) erhielt durch Messung der anomalen Dispersion an dem betrachteten Rb-Dublett den Wert 2,57; Gouy extrapolierte aus seinen Helligkeitsmessungen für das wahre I.-V. den Wert 2,9.

Während die Abweichung des I_2/I_1-Wertes beim 2. Rb-Hauptserienglied von dem nach der Intensitätsregel zu erwartenden Wert 2 : 1 also zwar deutlich aber doch so gering ist, daß ihre Feststellung sehr mühsam war, ergab sie sich bei entsprechenden Messungen am 2. Cs-Hauptserienglied als äußerst stark, im Einklang mit den Resultaten von Filippov. Fig. 2 zeigt die



I $1s - 3p_1 : \lambda = 4593$ Å, II $1s - 3p_2 : \lambda = 4555$ Å

$I_2/I_1 = 3{,}43$, $\overline{I}_2/\overline{I}_1 = 3{,}00$, $\overline{I}_1/I_1 = k_1 = 1{,}88$, $\overline{I}_2/I_2 = k_2 = 1{,}72$

Fig. 2.

Ergebnisse einer Aufnahme bei Färbung der Flamme mit 2 proz. (d. h. 0,1 normaler) $CsNO_3$-Lösung. Der Unterschied im Abstand der Kurven II und $\overline{I}$ von I ist hier kraß. Für I_2/I_1 bzw. $\overline{I}_2/\overline{I}_1$ werden bereits die Werte 3,43 bzw. 3 erreicht, obwohl noch beträchtliche Absorption vorliegt, entsprechend den Werten der Linienabsorption von 12 bzw. 28 Proz. ($k_1 = 1{,}88$; $k_2 = 1{,}72$). Wir konnten bis zu Färbungen mit $^1/_2$ proz. Lösung herabgehen (Expositionszeit ca. 1 Stunde); hier, wie auch schon bei 1 proz. Lösung, werden k_1 und k_2 angenähert gleich 2 (innerhalb der Fehlergrenze). Das I.-V. erreicht den Wert 4, den Filippov als den wahren Wert vermutete; allerdings wird man die Fehlergrenze infolge des hier sehr starken kontinuierlichen Grundes mindestens zu ± 6 Proz. ansetzen müssen. Es wurden auch Werte bis 4,25 gemessen, so daß der Wert von $(\text{I.-V.})_w$ noch nicht mit Exaktheit anzugeben ist. Bei der größten Dampfdichte, die durch Zerstäubung erreicht wurde, war $\overline{I}_2/\overline{I}_1 = 2{,}61$; $k_2 = 1{,}62$; der Wert $(2{,}6)^2 = 6{,}8$ ist also jedenfalls beträchtlich größer als der wahre[1]).

Die Messungen der anomalen Dispersion von Roschdestwenski ergaben an diesem Cs-Glied den Wert 4,07; nach Füchtbauers Gesetz wäre der Wert 3 zu erwarten, wie bei dem zweiten Hauptserienglied aller Alkalien.

Es kann also mit großer Wahrscheinlichkeit ausgesagt werden, daß am 2. Cs- und auch am 2. Rb-Hauptserienglied in der Flamme die Intensitätsregel III nicht erfüllt ist. Ob sich ganz- oder vielleicht auch halbzahlige Werte für das $(\text{I.-V.})_w$ ergeben, ist bei der vorläufigen Meßgenauigkeit noch nicht zu entscheiden[2]).

Nach dem quantentheoretischen Ansatz für die Intensität I einer Spektrallinie

$$I = N_m \cdot A_{m \to n} h\nu$$

[N_m = Zahl der Atome im Ausgangszustand m $= g_m \cdot e^{-h\nu/kT}$ bei „natürlicher Anregung"; $A_{m \to n}$ = Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand m nach dem Zustand n]

ist aus der Konstanz des Komponentenintensitätsverhältnisses innerhalb einer Serie auf Unabhängigkeit des Verhältnisses der Ü.-W. von der Hauptquantenzahl zu schließen, ein Resultat, welches sich korrespondenzmäßig ganz unmittelbar ergibt. Darüber hinaus bringt aber die Intensitätsregel III, nach welcher die Komponentenintensitäten konstant im Verhältnis der Gewichte (g_m) der Ausgangsniveaus stehen sollen, zum Ausdruck, daß die Ü.-W. für beide Komponenten gleich, also von der innern Qu.-Z. unabhängig seien; denn es ist — „natürliche Anregung" vorausgesetzt —

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{g_{m2} A_{m2 \to n}}{g_{m1} A_{m1 \to n}} \text{ }^{3)}.$$

1) Bei einem Versuch, das $(\text{I.-V.})_w$ bzw. den Wert von $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1$ aus der Gouyschen $k = f(\mathfrak{N})$-Kurve zu ermitteln, ergaben sich durchweg kleinere Werte als nach der direkten Bestimmung von $(\text{I.-V.})_w$. Da jedoch eine relativ kleine, noch innerhalb der Fehlergrenze liegende Änderung der k-Werte diese Abweichung bereits nahezu ausgleicht, kann noch nicht entschieden werden, ob die Diskrepanz an der Ungenauigkeit unserer k-Messungen liegt, oder ob die Gouysche Kurve, bzw. die bei ihrer Berechnung angenommene Intensitätsverteilung innerhalb der Linie, hier keine Gültigkeit hat.

2) Bei der angegebenen hohen Fehlergrenze erübrigt es sich, die kleine Korrektion anzubringen, die die etwas verschiedene Plattenempfindlichkeit am Ort der beiden Cs-Komponenten erfordern würde.

3) Im Falle der D-Linien wurde die Gleichheit von $A_{m_2 \to n}$ und $A_{m_1 \to n}$ erstmalig postuliert von R. Ladenburg, Zeitschr. f. Phys. 4, 463, 1921; allgemein: L. S. Ornstein u. H. C. Burger, Zeitschr. f. Phys. 24, 41, 1924.



Auch die Unabhängigkeit von der inneren Qu.-Z. ist korrespondenzmäßig begründet worden (W. Heisenberg, l. c. 1925) und scheint sich auch streng aus der neuen Quantenmechanik zu ergeben.

Im Gegensatz hierzu folgt nunmehr aus den hier mitgeteilten Versuchen, daß für das 2. Hauptserienglied von Rb und Cs (in der Flamme)

$$A_{3p_2 \to 1s} \neq A_{3p_1 \to 1s},$$

allerdings unter der Voraussetzung, daß „natürliche Anregung" vorliegt, was zur Zeit durch besondere Versuche geprüft wird[1]). Die Resultate würden in diesem Fall also eine ausgesprochene Diskrepanz mit der bisher anerkannten Theorie bedeuten; doch wäre es verfrüht, nach Erklärungen zu suchen, bevor noch mehr Versuchsmaterial (z. B. auch Messungen an Tripletts) vorliegt, mit dessen Schaffung wir beschäftigt sind.

Der Helmholtz-Gesellschaft, die uns die Mittel für einen Teil der verwendeten Optik zur Verfügung stellte, sprechen wir unsern herzlichen Dank aus.

Breslau, Oktober 1926, Physikalisches Institut der Universität.

1) Auch bei „natürlicher Anregung", z. B. Temperaturanregung (ca 2600° abs.) ist für die beiden Komponenten des 2 Cs-Hauptseriendubletts ($\Delta\lambda = 38$ Å) der Wert des Quotienten $\frac{N_{m_2} \cdot \nu_2}{N_{m_1} \cdot \nu_1}$ ca. 9 Proz. kleiner als der Wert von $\frac{g_{m_2}}{g_{m_1}}$, wodurch der Unterschied von $A_{3p_2 \to 1s}$ und $A_{3p_1 \to 1s}$ noch erhöht wird.

Über die Wärme der Schichtbildung an der Grenzfläche von Lösungen.

Von P. Rehbinder.

1. Berechnung der Adsorptionswärmen aus den Oberflächenspannungswerten.

Seit dem Jahre 1922 beschäftige ich mich mit den Grenz- bzw. Oberflächenerscheinungen in Lösungen und speziell mit den Veränderungen ihrer Oberflächenspannung mit der Temperatur. Zu diesem Zwecke sind von mir zahlreiche Messungen der Oberflächenenergie wässeriger Lösungen verschiedener „aktiver" Stoffe bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen worden. Die erste Serie experimenteller Ergebnisse (Fettsäuren der Paraffinreihe und einige Tetraalkylammoniumsalze) sind in der Zeitschr. f. physik. Chemie veröffentlicht[1]), die anderen Ergebnisse werden bald im Druck erscheinen. Alle Messungen sind nach der von mir modifizierten Blasendruckmethode (wie auch nach der Steighöhenmethode) ausgeführt, und die Versuchsfehler bei denselben betragen nicht mehr als 0,05—0,2 Proz.

1) P. Rehbinder, Zeitschr. f. physik. Chemie 111, 447—464, 1924; siehe auch ebenda 121, 106, 1926.

Die erhaltenen Ergebnisse, die auch ein selbständiges Interesse beanspruchen können, sind von mir zur Untersuchung der Struktur und der Eigenschaften der Oberflächenschichten angewandt worden. Die genügende Genauigkeit der erhaltenen Zahlenwerte für die Oberflächenspannung σ (c, T) hat mir gestattet:

1. die Abhängigkeit der an der Grenzflächeneinheit adsorbierten Menge des kapillaraktiven Stoffes (Γ) und seiner Grenzflächenaktivität $G = -\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ von der Temperatur zu berechnen;
2. einige Schlüsse auf den Einfluß der Wärmebewegung auf die molekulare Struktur der Oberflächenschicht (z. B. Orientierung der adsorbierten Moleküle, Sättigung des „Oberflächengitters" usw.) zu ziehen[1]);
3. die gesamte Oberflächenenergie E (pro 1 Mol Adsorbiertes): $E = \frac{1}{\Gamma}\left(\sigma - T\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)$ einer Lösung (oder die Änderungen dieser Funktion) bei verschiedenen T und c zu ermitteln und die thermodynamischen Eigenschaften der Ober- (bzw. Grenz-)flächenschichten in Lösungen zu untersuchen;
4. die Adsorptionswärmen Q (Wärmeeffekte[2]) bei der Schichtbildung an der Ober- (bzw. Grenz-) fläche der Lösungen) und die entsprechenden Arbeitsmengen W pro 1 Mol Adsorbiertes (d. h. Adsorptionspotentiale) zu berechnen.

Schon 1924 habe ich die Formel

$$Q = RT\left(1 - \frac{T}{G}\frac{\partial G}{\partial T}\right) \qquad (1)$$

zur Berechnung der Adsorptionswärmen in Lösungen aus den bei verschiedenen T und c gemessenen Oberflächenspannungswerten gegeben[1]).

In vorliegender Arbeit will ich bloß auf den letzten Punkt, nämlich auf die Berechnung der Adsorptionswärmen aus den Oberflächenspannungswerten näher eingehen.

1) Siehe z. B. P. Rehbinder, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch., phys. Teil 56, 531, 1925; siehe auch Zeitschr. f. physik. Chemie 121, 120—123, 1926.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 111, 402, 1924.

3) W hat für verschiedene Niveaus in der Schicht verschiedene Werte, so daß

$$W(x) = RT \ln \frac{c(x)}{c}; \qquad (2a)$$

wo $0 < x < \delta$ ist. x ist die Koordinate einer Niveaufläche in der Schicht. W in der Formel (2) ist aber ein Mittelwert, $W = \overline{W}$, welcher durch die Gleichung:

$$\int_0^\delta \left(e^{\frac{W(x)}{RT}} - 1\right) dx = \delta\left(e^{\frac{\overline{W}}{RT}} - 1\right); \qquad (2b)$$

bestimmt wird. (Siehe weiter unten.)

Wenn wir den isothermen umkehrbaren Prozeß der Überführung eines Mols gelösten oberflächenaktiven Stoffes gegen die Molekularkräfte aus der Oberflächenschicht ins Lösungsinnere betrachten, so können wir die freie Energieänderung ΔF_T, welche diesem Prozesse entspricht und welche der dabei geleisteten Arbeit W gleich ist, in folgender Form schreiben:

$$W = RT \ln \frac{c_s}{c};^{1)} \tag{2}$$

c_s ist die Konzentration in der Oberflächenschicht, c bzw. in dem Lösungsinneren (in Mol/Liter) ausgedrückt.

Es ist selbstverständlich, daß diese Formel für W (die Adsorptionsarbeit, pro 1 Mol W können wir auch Adsorptionspotential nennen) nur für die Fälle gilt, wo sowohl die Schicht, wie auch die Lösung in bezug auf die oberflächenaktive Komponente verdünnt sind.

Wenn wir anstatt c_s die Adsorption Γ in Mol/cm² einführen, so wird:

$$\Gamma = \frac{c_s - c}{10^3} \cdot \delta; \tag{3}$$

$$W = RT \ln \left(1 + \frac{10^3}{\delta} \cdot \frac{\Gamma}{c}\right); \tag{4}$$

oder, da 1 gegenüber $\frac{10^3 \cdot \Gamma}{\delta \cdot c}$ sehr klein ist, so ist:

$$W = RT \ln \frac{10^3}{\delta} \cdot \frac{\Gamma}{c}; \tag{4b}$$

wo δ (in cm) die Schichtdicke bedeutet[2]).

Wir schreiben jetzt die bekannte Gibbs-Helmholtzsche Gleichung

$$\Delta U = \Delta F - T \frac{\partial \Delta F}{\partial T}; \tag{5}$$

Hier ist ΔU die Zunahme der gesamten Energie des Systems bei dem erwähnten Prozeß. Zur bequemeren Berechnung kann man (wie ich es gemacht habe[3]) die Adsorptionswärme pro 1 Mol (Q), als die der isothermen Adsorption entsprechende Änderung der gesamten Energie definieren, d. h.

$$-Q = \Delta U. \tag{8}$$

Diese Definition ist für verdünnte Lösungen, für welche die Formel (4) für W überhaupt nur Sinn hat, vollkommen streng[1]).

Nach (5) ist Q mit der ihr entsprechenden Arbeitsmenge im isothermen Prozesse W durch folgende Gleichung verbunden:

$$Q = W - T \frac{\partial W}{\partial T}; \tag{9}$$

wenn man W bei der Bedingung $\Gamma = \text{const}$ differenziert, so erhält man:

$$Q_\Gamma = RT^2 \left[\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right]_\Gamma; \tag{10}$$

da

$$\left.\begin{aligned} W &= RT \ln \frac{10^3}{\delta} \frac{\Gamma}{c} \\ T\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_\Gamma &= W - RT^2 \frac{\partial \ln c}{\partial T} \end{aligned}\right\} \tag{10b}$$

oder

$$Q_\Gamma + RT = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\Gamma; \tag{10c}$$

d. h. die Formel, welche bei H. Freundlich (Kapillarchemie, 2. Aufl. S. 181—184) für die sog. „isosterische Adsorptionswärme" ohne Ausführung gegeben ist.

Wenn wir die Adsorptionsmenge Γ durch die Größe $G = -\frac{\partial \sigma}{\partial c}$, welche von mir Ober- (bzw. Grenz-)flächenaktivität genannt ist[2]), ersetzen (für verdünnte Lösungen $G = RT \cdot \frac{\Gamma}{c}$ [Gibbssche Gleichung]), so haben wir:

$$W = RT \ln \left(1 + \frac{10^3}{\delta \cdot RT} G\right); \tag{12}$$

und

$$Q = \alpha \cdot RT \left(1 - \frac{T}{G} \frac{\partial G}{\partial T} + \frac{T}{\delta} \frac{\partial \delta}{\partial T}\right); \tag{13}$$

wo

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{\delta \cdot c}{10^3 \Gamma}} \sim 1,$$

1) Vgl. Anm. 3, S. 825.

2) Für die gesamte Menge des Gelösten (in g-Mol) haben wir:

$$M = c\left(v - \frac{\delta \cdot s}{10^3}\right) + \frac{s}{10^3} \int_0^\delta c(x)\, dx; \tag{6}$$

woraus die gesamte Adsorption an der Oberfläche s:

$$M - cv = \Gamma \cdot s = \frac{s}{10^3} \int_0^\delta [c(x) - c]\, dx; \tag{6b}$$

ist. Demnach ist Γ mit dem Mittelwert $\overline{W}$ durch folgende Gleichung (siehe (2b) und (3b)) verbunden:

$$\Gamma = \frac{\delta}{10^3} \cdot \left(e^{\frac{\overline{W}}{TR}} - 1\right). \tag{7}$$

3) Siehe Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**, 531, 1925.

1) Für verdünnte Lösungen hat man aus der Gibbsschen Gleichung:

$$pV - \frac{\Delta \sigma}{\Gamma} = 0; \quad pV = \frac{\Delta \sigma}{\Gamma} = RT \tag{11}$$

(siehe weiter unten), wo p der osmotische Druck der Lösung, $\Delta \sigma = \sigma_0 - \sigma$ ist, und V dem Übergang eines g-Mol in das Lösungsinnere entspricht. In diesem Falle läßt sich keine andere Definition der Adsorptionswärme geben.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**. 449, 1924.

α kann man stets gleich 1 setzen, da $\frac{\delta \cdot c}{10^3 \Gamma}$ für verdünnte Lösungen, im Vergleich zu 1 sehr klein ist[1]).

Ferner zeigen unsere experimentellen Ergebnisse, daß das letzte Glied in (13) äußerst klein ist: $\frac{\partial \delta}{\partial T} \sim 0$ ist, und demnach

$$Q = RT\left(1 - T\frac{1}{G}\frac{\partial G}{\partial T}\right); \quad (1)$$

Diese letzte Formel ist in meiner früheren, eben zitierten Arbeit gegeben (siehe Formel 21—22, S. 462) und sie gestattet uns, aus den gemessenen Oberflächenspannungswerten die entsprechenden Q und W-Werte zu berechnen.

Bei c = const (isopyknische Adsorptionswärme) ist:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_c = R\frac{\Gamma}{c} + \frac{RT}{c}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right)_c; \quad (14)$$

und aus (1) erhält man leicht:

$$Q_c = -RT^2\left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial T}\right)_c. \quad (15)$$

Wenn c zur Null strebt ($c \to 0$), so strebt Q_c zu dem Grenzwert:

$$\lim_{c \to 0} Q_c = Q_0 = -RT^2 \frac{\partial \ln \left(\frac{\Gamma}{c}\right)_0}{\partial T}; \quad (16)$$

wo

$$\left(\frac{\Gamma}{c}\right)_0 = \lim \left(\frac{\Gamma}{c}\right)_{c=0}.$$

Wenn außerdem die Reichinstein-Langmuirsche Gleichung der Adsorptionsisotherme:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{c+\alpha}; \quad \lim_{c \to 0} \frac{\Gamma}{c} = \frac{\Gamma_\infty}{\alpha};\text{[2]} \quad (17)$$

anwendbar ist (was durchaus nicht immer der Fall ist), so ist:

$$Q_c = \frac{RT^2}{c+\alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial T}, \quad (18)$$

da meine Messungen gezeigt haben, daß Γ_∞ in allen Fällen von der Temperatur unabhängig ist[3]): $\frac{\partial \Gamma_\infty}{\partial T} = 0$.

Jetzt haben wir für den Grenzwert:

$$\lim_{c \to 0} Q_c = Q_0 = \frac{RT^2}{\alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial T} = RT^2 \frac{\partial \ln \alpha}{\partial T}; \quad (19)$$

Für Q_Γ (bei Γ = const) erhalten wir in diesem Falle aus (10):

$$Q_\Gamma = RT^2 \frac{\partial \ln \alpha}{\partial T} = Q_0; \quad (20)$$

d. h. Q_Γ ist von c unabhängig und gleich dem Grenzwert Q_0[1]).

In vielen Fällen jedoch (z. B. für höhere Glieder einer homologen Reihe) ist die Langmuirsche Gleichung (17) nicht mehr anwendbar, und wir haben dann nur eine allgemeine Beziehung: $\Gamma = \Gamma_\infty f(c)$, wo für $c = 0$, $\Gamma = 0$, für $c = \infty$ $\Gamma = \Gamma_\infty$ ($f(c) \to 1$) ist, $f(c)$ aber einen Wendepunkt bei kleinen c hat (in diesem Punkte ist $\frac{\partial^2 f(c)}{\partial c^2} = 0$). Demnach ist $\left(\frac{\Gamma}{c}\right)_{c \to 0}$, wie auch Q_0 in diesen Fällen viel kleiner, als das nach (17) sein müßte.

Für kleine c kann man für G

$$G = \frac{\sigma_0 - \sigma}{c} = \frac{\Delta\sigma}{c}$$

schreiben, und die Gibbssche Gleichung in der einfachsten Form:

$$\Delta\sigma = RT \cdot \Gamma \quad (21)$$

benutzen. In dem $\sigma - c$-Diagramm entspricht diese Annahme dem geradlinigen, stark abfallenden Anfangsteil der $\sigma - c$-Kurve oder dem ebenfalls fast linearen, aber ansteigenden Teil der Adsorptionsisotherme. In diesem Bereiche können wir unsere Formel für Q noch etwas umformen, und sie wie folgt schreiben:

$$Q = \frac{1}{\Gamma}\left(\Delta\sigma - T\frac{\partial \Delta\sigma}{\partial T}\right)\text{[2]}; \quad (22)$$

Hieraus ist ersichtlich, daß man in den Formeln für Q zwei Stadien der Annäherung hat: Das erste Stadium ist durch die Gleichung (13) bzw. (1), welche für eine genügende Verdünnung der Oberflächenschicht und des Lösungsinneren gilt, dargestellt, während das zweite nur für den linearen Anfangsteil der σ—c-Kurve $\left(\text{wo } G = \frac{\Delta\sigma}{c} \text{ ist}\right)$ angewandt werden kann. Für größere c beginnt Γ zu dem konstanten Werte Γ_∞ zu streben, σ fällt dann aber nach einer annähernd logarithmischen Kurve nur wenig ab; in diesem Bereiche sind die Schicht und das Lösungsinnere nicht mehr verdünnt, und unsere Formeln sind (auch in ihrer allgemeinen Form) nicht streng anwendbar.

Im folgenden sind die Tabellen angeführt,

1) In unseren Fällen, liegt der Wert dieses Gliedes zwischen 10^{-5} und 10^{-3}.

2) Aus dieser Gleichung kann man leicht ersehen, daß der Wert $\left(\frac{\Gamma}{c}\right)_{c=0}$ der größte von allen anderen $\left(\frac{\Gamma}{c}\right)$-Werten ist.

3) P. Rehbinder, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58**, 524, 1926; siehe auch Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 113 und 122, 1926.

1) Vgl. Anm. 3 von voriger Spalte.

2) Umgekehrt, erhält man aus dieser Formel leicht die Formel (1) wenn man berücksichtigt, daß:

$$G = \frac{\Delta\sigma}{c}; \quad \Delta\sigma = G \cdot c, \quad \Gamma = \frac{c \cdot G}{RT}.$$

Dann haben wir

$$Q = RT\frac{G - T\frac{\partial G}{\partial T}}{G}; \quad (23)$$

d. h. Formel (1). Siehe auch H. Cassel, Physik. Zeitschr. **26**, 862, 1925.

in denen nur einige von vielen nach den Formeln (1) und (15), (16) aus der Oberflächenspannungswerten für verschiedene Temperaturen und für einige Konzentrationen berechneten Q-Werte zusammengestellt sind.

Um Q in g-cal/Mol auszudrücken, bedienen wir uns des Wertes $R = 1{,}986 \frac{\text{cal}}{\text{Mol grad}}$; man muß bemerken, daß Q die gleiche Dimension wie RT hat: $[Q] = [R] \cdot [T]$ und in $\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$ oder in $\frac{\text{erg}}{\text{Mol}}$ ausgedrückt werden kann.

Grenzfläche — Wässerige Lösung des Oberflächenaktiven Stoffes/Dampf der Lösung.

C in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$	Q in $\frac{g\text{-cal}}{\text{Mol ads.}}$ $t =$	0	10	20	40	60	80	100
1. C_2H_5COOH/H_2O (Propionsäure in wässer. Lösung).								
0	$Q_0 =$	1850	—	1920	2130	2590	3200	3900
0,010	$Q =$	1360	1530	1750	2350	3100	4150	6650
0.200	$Q =$	550	630	740	1080	1570	1950	2520
0.500	$Q =$	284	304	339	453	724	1020	1420
0.900	$Q =$	166	182	195	318	481	693	894
1,400	$Q =$	65,1	89,0	114	220	311	538	628
2. n-C_3H_7COOH/H_2O (n-Buttersäure).								
0	$Q_0 =$	2520	—	2690	3060	3745	4600	5530
0,010	$Q =$	1620	1740	1940	2560	3400	4880	7540
0,020	$Q =$	1150	1310	1480	2100	2940	4400	7450
0,030	$Q =$	1080	1220	1370	1870	2750	4060	6480
0,070	$Q =$	777	840	941	1290	1890	3301	4200 (90°)
0,100	$Q =$	597	690	803	1010	1480	2810	3850 (90°)
0,200	$Q =$	384	460	548	820	1200	1900	2500 (90°)
0,300	$Q =$	243	305	370	658	965	1410	1800 (90°)
0,400	$Q =$	178	—	317	504	704	1030	1495
0,750	$Q =$	146	—	172	200	231	206	302
3. n-C_4H_9COOH/H_2O (n-Valeriansäure).								
0	$Q_0 =$	3000	—	3200	3710	5610	9900	—
0,002	$Q =$	3320	—	3640	4200	6200	10300	—
0,004	$Q =$	2730	—	3560	4760	6355	10100	—
0.006	$Q =$	1090	—	1750	2930	5740	—	—
0,012	$Q =$	662	—	835	1050	1940	4530	—
0,020	$Q =$	440	—	550	742	1300	1980	—
0,030	$Q =$	374	—	440	551	1000	1240	—
0.060	$Q =$	234	—	319	379	620	810	—
0,120	$Q =$	155	—	182	256	348	403	—
4. n-$C_5H_{11}COOH$ (n-Capronsäure).								
0	$Q_0 =$	2700	—	2750	3460	5140	8490	—
0,002	$Q =$	1850	—	2600	3570	4960	8610	—
0,003	$Q =$	1100	—	1630	2525	4310	8360	—
0,005	$Q =$	623	—	840	1560	2590	3790	—
0,008	$Q =$	380	—	556	854	1275	2020	—
0,010	$Q =$	354	—	429	594	814	1250	—
0.015	$Q =$	177	—	229	291	420	491	—
0.025	$Q =$	89,2	—	104	120	137	156	—
5. n-$C_6H_{13}COOH$ (n-Heptylsäure).								
0	$Q_0 =$	2860	—	3230	3900	—	—	—
0,0008	$Q =$	724	—	1570	3860	6610	9340	—
0,0010	$Q =$	609	—	1160	3030	6070	9120	—
0,0020	$Q =$	538	—	840	1620	3000	3210	—
0,0040	$Q =$	176	—	417	1115	1570	1310	—
0,0080	$Q =$	96.1	—	198	629	669	448	—

Betrachten wir jetzt die Abhängigkeit der Adsorptionswärme Q_c[1]) von T und c. Unsere Formel (1) kann man auch wie folgt schreiben:

$$Q = RT \frac{G - T\frac{\partial G}{\partial T}}{G}. \qquad (23)$$

Früher habe ich aber gezeigt[1]), daß die Grenz- bzw. Oberflächenaktivität $G_c = f(T)$ als Funktion der Temperatur im allgemeinen ein Maximum, welches sich mit c verschiebt, aufweisen muß, d. h. bei $T < T_{\max}$, $\frac{\partial G}{\partial T} > 0$ ist, bei $T = T_{\max}$, $\frac{\partial G}{\partial T} = 0$ und bei $T > T_{\max}$ ist $\frac{\partial G}{\partial T} < 0$. Der Ausdruck $G - T\frac{\partial G}{\partial T}$ kann aber nur positiv sein, da man aus (14) und aus $G = RT\frac{\Gamma}{c}$,

$$G - T\frac{\partial G}{\partial T} = -RT^2 \frac{1}{c} \frac{\partial \Gamma}{\partial T} > 0; \qquad (24)$$

hat (die Adsorptionsmenge Γ nimmt stets mit T ab, $\frac{\partial \Gamma}{\partial T} < 0$); demnach ist $Q > 0$ und kann $\gtrless RT$ sein. Für kleine c, ist $T\frac{\partial G}{\partial T} < 0$ und $Q > RT$, für größere c aber kann $T\frac{\partial G}{\partial T} = 0$ oder > 0 sein; dann wird $Q = RT$ (bei $T = T_{\max}$) oder $< RT$.

$Q = f(c)$ kann ein Maximum haben, da $\left|\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right| = \varphi(c)$ ein solches hat[2]). $\left(\left|\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right| = -\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right)$.

Für $\frac{\partial Q}{\partial c}$ haben wir aus (15):

$$\frac{\partial Q}{\partial c} = \frac{RT^2}{\Gamma}\left(\frac{\partial}{\partial c}\left|\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right| - \frac{1}{\Gamma}\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\left|\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right|\right). \qquad (25)$$

Hier ist das letzte Glied immer positiv $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} > 0,\ \left|\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right| = -\frac{\partial \Gamma}{\partial T} > 0\right)$, das erste aber bei kleinen c $\left(\text{für welche } \frac{1}{\partial c}\left|\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right| > 0\right)$ positiv, bei größeren c wird es negativ. Bei genügend großen c, $\frac{\partial Q}{\partial c}$ ist immer < 0, und Q muß sehr klein sein, da bei Sättigung der Schicht $\frac{\partial \Gamma}{\partial T} \to 0$

1) Die Änderung der isosterischen Wärme Q_Γ (siehe F. (10)) mit T und c wird in einer weiteren Mitteilung behandelt werden.

2) In Kürze wird eine detaillierte Abhandlung über die Form und Eigenschaften der $\sigma(T)$-, $G(T)$- und $\Gamma(T)$-Kurven von mir veröffentlicht werden.

streben wird $\left(\lim_{c \to \infty} \frac{\partial \Gamma}{\partial T} = 0\right)$. (Siehe die Tabelle).

Formel (15) zeigt, daß Q im allgemeinen mit T zunimmt, da nach (15):

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{RT^2}{\Gamma}\left(\frac{2}{T}\left|\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right| + \frac{1}{\Gamma}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right)^2 - \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial T^2}\right). \quad (26)$$

Die ersten zwei Glieder in (26) sind immer ≥ 0; das dritte — kleinste — Glied $\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial T^2}$ kann aber bei kleinen c positiv sein, jedoch bei größeren c (und nicht zu hohen T) wird $\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial T^2} < 0$; folglich ist im allgemeinen $\frac{\partial Q}{\partial T} > 0$ (siehe die oben angeführte Tabelle), bei höheren T aber, wenn die ersten Glieder in (26) klein sind, und $-\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial T^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right) < 0$ ist, muß $Q(T)$ durch ein Maximum gehen und dann abfallen (siehe die Tabelle V).

Vor kurzem ist in dieser Zeitschrift eine Mitteilung von H. Cassel (Physik. Zeitschr. **26**, 862, 1925) veröffentlicht worden. Betrachten wir die Grundformel des Herrn Cassel (Formel 3a, S. 863 seiner Mitteilung) so finden wir, daß man sie aus meiner im Jahre 1924 gegebenen allgemeinen Formel bei der Bedingung $G = \frac{\Delta\sigma}{c}$ leicht erhalten kann (siehe Formeln (1) und (22—23) dieser Arbeit). Die anderen Formeln Cassels bestätigen unsere Behauptung, daß für sehr verdünnte Lösungen, für welche alle seine Formeln ausgeführt sind $Q = -\Delta U$ ist. (Siehe S. 826 dieser Arbeit, F. 8).

Wenn man zu meiner Formel (1) für Q nur die wohlbekannte Gibbssche Zustandsgleichung für eine verdünnte Schicht: $\Delta\sigma = RT\Gamma$ hinzufügt, so erhält man alle in der Casselschen Mitteilung angeführten Formeln[1]).

1) H. Cassel schreibt in einer Bemerkung der bereits erwähnten Mitteilung (S. 863, Bemerk. 5): „P. Rehbinder (Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 462, 1924), hat bei dem Versuch, diesen Zusammenhang (d. h. die Frage über die Adsorptionswärme bzw. Adsorptionspotential P. R.) zu klären, freie Energie und gesamte Energie verwechselt" (!). Diese Behauptung ist von Herrn Cassel weiter nicht begründet und wie die Resultate der vorliegenden Arbeit deutlich zeigen, liegt hier seinerseits ein Irrtum vor. Herr Cassel hat augenscheinlich meiner von ihm zitierten Arbeit nicht die genügende Aufmerksamkeit gewidmet, da er auf S. 863 schreibt: „Leider sind die bisher ausgeführten Messungen der Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung von Lösungen nicht genügend genau, um Gleichung (3a) zur Berechnung von U (d. h. von Q, P. R.) benutzen zu können" — obgleich beinahe meine ganze Arbeit von der möglichst genauen Bestimmung der Oberflächenspannung von Lösungen bei verschiedenen Temperaturen handelt. Wie mir bekannt, sind ähnliche Messungen bis jetzt nicht veröffentlicht worden; doch ungeachtet dessen wird meine Arbeit von Herrn H. Cassel an dieser Stelle nicht erwähnt.

Zusammenfassung.

1. Für den Fall, wo die Oberflächenschicht wie auch die Lösung verdünnt sind, ist die von mir vorgeschlagene Formel für die Adsorptionswärme (1) aus bekannten thermodynamischen Gleichungen ohne irgendwelche spezielle Annahmen ausführbar.

2. Nach dieser Formel und mit Hilfe der früher gemessenen Oberflächenspannungswerte, sind die Adsorptionswärmen für einige Lösungen oberflächenaktiver Stoffe berechnet worden.

3. Die Formel:

$$Q = \frac{1}{\Gamma}\left(\Delta\sigma - T\frac{\partial \Delta\sigma}{\partial T}\right)$$

erscheint hiernach als Spezialfall meiner allgemeinen Formel, wenn $-\frac{\partial \sigma}{\partial c} = G = \frac{\sigma_0 - \sigma}{c}$ ist, d. h. wenn wir nur den gradlinigen Anfangsteil der $\sigma - c$-Kurve betrachten.

4. Aus der in 1. erwähnten Formel sind einige Folgerungen über den Zusammenhang zwischen Q, Γ und c und über die Form der Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Temperatur und Konzentration gezogen worden.

Moskau, Institut f. Physik und Biophysik, 3. Miusskaja Straße, 3. März 1926.

(Eingegangen 25. Oktober 1926.)

Das Raumgitter von Permalloy.

Von R. Forster.

Mit Hilfe der Röntgenanalyse wurde die Struktur des von den Bell Telefon Laboratories hergestellten, magnetisch so interessanten Permalloys, einer Legierung von 78 Proz. Nickel und 22 Proz. Eisen festgestellt. Das verwendete Material war auf elektrolytischem Wege aus einer Lösung niedergeschlagen, in der die Konzentrationen der Bestandteile so gewählt waren, daß das gewünschte Verhältnis auf 0,05 Proz. genau erreicht wurde. Das elektrolytisch niedergeschlagene Metall lag in Form eines Blättchens von der Dicke von 0,02 mm vor und es wurde an einem schmalen Streifen eine Debye-Scherrer-Aufnahme mit Kupfer K_α-Strahlung gemacht. Die Auswertung derselben ergab für das Gitter das flächenzentrierte kubische, wie bei Ni, nur mit dem Unterschied, daß durch den Eisengehalt die Würfelkante auf 3,56 Å vergrößert ist. Es steht dies in sehr guter Übereinstimmung

mit der an einer Legierung von 30 Proz. *Ni* und 70 Proz. *Fe* gefundenen Vergrößerung der Kantenlänge auf 3,60 Å[1]).

Wie man sieht, ist also das Röntgenbild vollkommen unabhängig von den magnetischen Eigenschaften des Materials; denn die ausgesprochen hohe Anfangspermeabilität des Permalloys kommt hier in keiner Weise zum Ausdruck.

Es zeigt sich, daß bei den *Ni·Fe*-Legierungen die Würfelkante mit zunehmendem *Fe*-Gehalt immer größer wird. Nach den vorliegenden Untersuchungen wächst die Gitterkonstante von 3,54 Å (reines *Ni*), proportional mit dem Gehalt an *Fe*, bis zu 3,63 Å (reines γFe, korrigiert auf gewöhnliche Temperatur). Es ist also die Additivität der Gitterkonstanten auch bei diesen Nickel-Eisenlegierungen vorhanden, analog wie bei den Kupfer-Goldlegierungen.

1) L. W. Mc Keehan, Phys. Rev. **21**, 402, 1923.

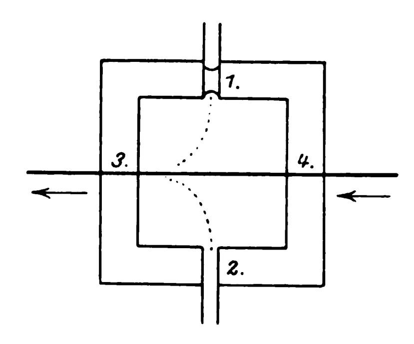
Zürich, Physikalisches Institut der Eidgen.-Technischen Hochschule.

(Eingegangen 9. November 1926.)

Ein einfacher Vorlesungsversuch zur inneren Reibung der Gase.

Von Karl Przibram.

Der folgende Versuch stützt sich auf eine ältere Arbeit des Verfassers[1]) und wird vielleicht manchem Fachkollegen für Vorlesungszwecke nicht unwillkommen sein. Ein quadratischer Messingrahmen, etwa 5 mm dick, mit einer Öffnung von etwa 2 cm Seitenlänge, der zweckmäßigerweise mit einem Fortsatz zum Einspannen in ein Stativ versehen ist, wird beiderseits durch aufgekittete Glasplatten verschlossen, so daß er ein Luftvolumen von etwa 2 cm³ einschließt. In diesen Hohlraum führen 4 Öffnungen (1, 2, 3, 4 in der Figur). Durch 3 und 4 ist ein mit leichter Reibung in der Achse des Apparates verschiebbarer, steifer Messingdraht gezogen. Der Apparat wird erst durch Einblasen von Luft, die durch eine Ammoniakwasser enthaltende Waschflasche streicht, durch 2 mit Ammoniak beschickt und hierauf eine Kapillare mit einem Tropfen Salzsäure bei 1 aufgesetzt. Das Ganze wird projiziert. Man sieht dann einen Salmiaknebelstreifen am Drahte vorbei herabsinken. Zieht man nun den Draht in der Richtung des Pfeiles, so nimmt der Nebelstreif die punktiert gezeichnete Form an (vorausgesetzt,



daß die Geschwindigkeit des Drahtes groß ist gegen die Sinkgeschwindigkeit der Salmiakteilchen); zieht man den Draht in die entgegengesetzte Richtung, so stülpt sich auch der Nebelstreif in diese Richtung um und dieses Spiel kann beliebig wiederholt werden. Der Verlauf des Nebelstreifens veranschaulicht die Abnahme der Geschwindigkeit der Luftschichten mit wachsender Entfernung vom bewegten Draht und der unbefangene Beobachter erhält den Eindruck der Bewegung in einer zähen Flüssigkeit.

1) K. Przibram, Wien. Ber. (IIa) **121**, 2333, 1912.

Wien, 6. November 1926.

(Eingegangen 8. November 1926.)

Nachtrag zur Arbeit „Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase und Dämpfe bei niederen Drucken"[1]).

Von Karl Wolf.

Der in obiger Arbeit Fig. 3 festgestellte Knick der Druckabhängigkeitskurve von Ammoniakgas ist auf einen geringen Wasserdampfgehalt des benutzten Gases zurückzuführen. Bei sorgfältigster Trocknung zeigt die Kurve einen ebenso geraden Verlauf wie CO_2, N_2, O_2, H_2.

1) Physik. Zeitschr. **27**, 588, 1926.

München, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 18. November 1926.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN VON DER 89. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE IN DÜSSELDORF.

Adolf Smekal (Wien), Über spontane „strahlungslose" Quantenvorgänge.

Die radioaktiven, sowie die im Röntgengebiete auftretenden Fälle von spontaner Korpuskularemission abgeschlossener Atomsysteme („primäre" und „sekundäre" β-Strahlen, α-Strahlen, „tertiäre" Röntgen-Elektronenstrahlen usw.) sind bisher auf zweierlei Art in den Kreis bewährter Quantenvorstellungen einzuordnen gesucht worden. Einerseits wurde angenommen, daß diese Vorgänge eine neue Art von Quantenprozessen, nämlich strahlungslos verlaufende Quantenübergänge darstellen[1]), etwa von der Beschaffenheit der Klein-Rosselandschen Stöße zweiter Art bei unabgeschlossenen Atomsystemen[2]). Anderseits hat die ältere, insbesondere auf Ellis und Meitner zurückgehende Auffassung vorausgesetzt, daß Korpuskularemissionen vor allem durch „innere", an einem lichtaussendenden Atomsystem selbst stattfindende lichtelektrische Wirkung zustande kommen kann, wobei die Strahlungslosigkeit nur eine scheinbare wäre. Beide Deutungen sind offenbar nicht restloser Anwendbarkeit fähig. Nach der „strahlungslosen" Auffassung müßte die kontinuierliche Primäremission der β-Strahler auf selbständige Weise behandelt werden, für die „lichtelektrische" Deutungsmöglichkeit kommt auch noch die α-Strahlung hinzu, welche einer unabhängigen Erklärung bedarf. Bei genauerer Prüfung aber zeigt sich, daß außer diesem Mangel an allgemeiner Anwendbarkeit gegen beide Deutungsversuche schwerwiegende Bedenken geltend gemacht werden können, welche eine völlige Abkehr von ihnen zu erheischen scheinen.

Was zunächst die „strahlungslose" Auffassung anbetrifft, so überzeugt man sich leicht, daß der zu strahlungsloser Ausstoßung einer Korpuskel durch ein Atomsystem inverse Elementarprozeß schon aus allgemeinen kinetischen Gründen keine endliche Wahrscheinlichkeit besitzt. Offenbar handelt es sich hier um die gleiche Schwierigkeit, welche der Annahme strahlungsloser Vereinigung eines Paares von zusammenstoßenden Atomen beim gewöhnlichen Zweierstoß in den Erhaltungssätzen entgegensteht — eine Schwierigkeit, die sich ohne die heute kaum mehr zulässige Preisgabe der Erhaltungssätze in ihrer strengen Form nicht beheben läßt. Wenn die strahlungslose Bindung von Korpuskeln durch ein Atomsystem mit endlicher Wahrscheinlichkeit nicht möglich ist, dann muß aber Gleiches auch für den Gegenprozeß gefolgert werden, der somit für die ihm zugedachte Rolle unverwendbar wird.

An der „lichtelektrischen" Auffassung hat von allem Anfang an befremdet, daß sie die Aufeinanderfolge zweier Elementarprozesse (Emission und lichtelektrische Absorption) postulieren muß, welche am gleichen Atomsystem experimentell nicht trennbar sind[1]). Jedenfalls aber wird man erwarten dürfen, daß ihr zufolge neben der Korpuskularemission auch jene Strahlung nachweisbar ist, welcher die lichtelektrische Entstehung der ersteren zugeschrieben wird. Während dies im allgemeinen zuzutreffen scheint, haben besondere experimentelle Untersuchungen gezeigt, daß es für einzelne sekundäre β-Linien von radioaktiven Elementen nicht der Fall ist[2]). Ein anderer Widerspruch von allgemeiner Tragweite ergibt sich aus dem Umstand, daß die für die hypothetische „innere" lichtelektrische Wirkung maßgebenden Absorptionskoeffizienten weder größenordnungsmäßig, noch hinsichtlich ihrer qualitativen Abhängigkeit von der angenommenen Wellenlänge[3]) und

1) A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. **10**, 275, 1922 (radioaktive Korpuskularemission); S. Rosseland, Zeitschr. f. Phys. **14**, 173, 1923, § 1 (Röntgen-Elektronenemission).

2) A. Smekal, l. c. S. 280, Anm. 1; S. Rosseland, l. c.

1) A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. **25**, 265, 1924, § 2.

2) Vgl. die inzwischen erschienene ausführliche Arbeit des Verf. über den vorliegenden Gegenstand. Ann. d. Phys. **81**, 391, 1926, wo die hierhergehörigen Beispiele aus dem β-Linienspektrum des RaB (Ellis-Skinner) und RaC (Thibaud) eingehender besprochen sind.

3) Zu diesem Punkte ist — in Ergänzung der Annalenarbeit — hervorzuheben, daß es im RaB- und RaC-γ-Spektrum auch „Linien" gibt, welchen keine nachweisbare Korpuskularemission entspricht. Abgesehen von einer Andeutung beim RaB (l. c. S. 400, Anm. 2) sind hier vor allem die Ergebnisse zu nennen, welche E. Rutherford und E. N. da C. Andrade, Phil. Mag. **27**, 854; **28**, 263, 1914 bei der Ausmessung des (langwelligen) γ-Linienspektrums von $RaB+C$ erhalten haben, und dessen Beziehung zu den β Linienspektren dieser Körper. Wie aus einer noch so skeptischen Diskussion dieser Resultate (in bezug auf Meßgenauigkeit, Intensität und Ordnung der durch Kristallreflexion erhaltenen Linien) hervorzugehen scheint, bleibt immer eine Anzahl von γ-Linien übrig, welchen keine β-Linien entsprechen. Bemerkenswert ist auch, daß einige von diesen Linien dem Energieniveau-Schema des RaB-Kernes zwanglos eingeordnet werden konnten (C. D. Ellis und H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. A **105**, 185, 1924, Fig. 1), wo sie in Gesellschaft von γ-Frequenzen auftreten, deren zuge-

— im Röntgengebiete — von der Ordnungszahl des Elementes mit den Eigenschaften der gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten übereinstimmen. Wenn man versucht, den Bruchteil a^* der „strahlungslosen" Röntgen-K-Vorgänge als Funktion der Ordnungszahl Z darzustellen, so zeigt sich, daß die von Kossel und Bothe aus den Messungen von Sadler, Barkla, sowie Bragg und Porter abgeleiteten Werte, vereinigt mit den kürzlich von Balderston und Auger gemessenen, innerhalb der Messungenauigkeiten durch die einfache Beziehung

$$a^* = \frac{16,2}{Z-1} \tag{1}$$

wiedergegeben werden können. (1) gilt den experimentellen Unterlagen gemäß zunächst nur für $18 \leq Z \leq 54$, liefert aber bis gegen das Ende des periodischen Systems fortgesetzt, prozentuell von Z nur mehr wenig abhängige a^*-Werte, welche auch mit den bei den radioaktiven Elementen von Meitner geschätzten größenordnungsmäßig übereinstimmen. Für den gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten a von $K\alpha$-Strahlung in Atomen gleicher Ordnungszahl ergibt sich gegenüber (1) auf Grund bekannter Gesetzmäßigkeiten

$$a \sim \frac{\text{konst.}}{(Z-1)^2}, \tag{2}$$

womit die behauptete qualitative Verschiedenheit von a^* und a unmittelbar deutlich wird[1]). — Ebenso wie anläßlich der „strahlungslosen" Deutung der Korpuskularemissionen kann man schließlich auch für die „lichtelektrische" Auffassung die Frage nach der Häufigkeit ihrer Gegenprozesse aufwerfen; auch hier ist es klar, daß man für Prozeß und Gegenprozeß theoretisch nicht zu endlichen Wahrscheinlichkeiten gelangen kann[1]).

Um die aufgezählten Schwierigkeiten zu beseitigen, scheint kein anderer Ausweg übrig, als die betrachteten Arten von Korpuskularemissionen ebenso wie die primäre β-Emission radioaktiver Elemente als grundsätzlich strahlungsbedingte Elementarvorgänge aufzufassen. In der Tat scheint dieser Weg auch der einzige zu sein, welcher mit dem Korrespondenzprinzip und der Quantenmechanik verträglich ist. Denkt man sich die Fourier-Zerlegung der Bewegungsvorgänge eines abgeschlossenen Atomsystems mit festgehaltenem Schwerpunkt ausgeführt, so kann darin ein von den trigonometrischen Gliedern freier Term, welchem echte „strahlungslose" Spontan-Quantenübergänge korrespondieren könnten, nicht auftreten; dies entspricht dem Umstande, daß ein abgeschlossenes klassisch-elektromagnetisches Atommodell nur mit Strahlung verknüpfte innere Bewegungen ausführen kann. Aus dieser Überlegung folgt demnach, daß strahlungslose Spontanvorgänge ohne eine fundamentale Neuerung auch in der Quantentheorie nicht möglich sind. Man muß also voraussetzen, daß auch jene korpuskularen Emissionsvorgänge, deren Energiebilanzen nach den bisherigen Messungen für ihre Strahlungslosigkeit zu sprechen schienen, mit einer wenn auch geringfügigen Ausstrahlung verknüpft sind. Eingehendere korrespondenzmäßige Betrachtung[2]) zeigt, daß eine solche „Strahlungsarmut" tatsächlich bei allen hier in Frage kommenden Fällen vorauszusehen ist, bis auf die schon von Anfang an ausgenommene primäre radioaktive β-Emission — wie es qualitativ auch der Erfahrung entspricht.

Die Besonderheit, durch welche die betrachteten „strahlungsarmen" Quantenvorgänge ausgezeichnet sind, besteht darin, daß sie in ihrer Gesamtheit die spontane Ausstrahlung kontinuierlicher Spektren mit dem gleichzeitigen Auftreten von kontinuierlicher Korpuskularemission hervorbringen. Im Gegensatz zu ihnen waren die bisher aufgetretenen

hörige β-Linien vorhanden sind. Ähnliche Schlüsse ergeben sich aus dem jüngst von D. Skorbeltzyn, Nature 118, 533, 1926 gezogenen Vergleich zwischen der von ihm gemessenen Intensitätsverteilung im kurzwelligen γ-Spektrum des RaC und den β-Strahldaten. (Zusatz bei der Korrektur.)

1) Gegen diesen Vergleich von (1) und (2) läßt sich der Einwand erheben, daß die hypothetische „innere" lichtelektrische Wirkung bei (1) an solchen Atomen stattfinden müßte, welchen ein L-Elektron fehlt, während (2) die Absorption in einem normalen, nicht röntgenangeregten Atom voraussetzt. Obgleich dieser Unterschied von prinzipiellem Interesse ist, besteht beim gegenwärtigen Stand des Wissens keine erkennbare Aussicht, etwa durch ihn den Gegensatz zwischen (1) und (2) aufklären zu können. — Wie der Verf. einer ihm eben zugänglich gewordenen Veröffentlichung entnimmt, ist der erwähnte Unterschied auch von H. Robinson, Nature 118, 224, 1926, bemerkt und überdies experimentell nachgewiesen worden. Die Feststellung Robinsons, daß für Mo bei „äußerer" Absorption L_I gegenüber $L_{II} + L_{III}$ bevorzugt ist, während sich bei „innerer" Absorption $L_{II} + L_{III}$ als wirksamer erweist, belegt neuerlich und in tiefergehender Weise den oben hervorgehobenen Gegensatz zwischen diesen beiden Arten von Elementarvorgängen. Zur Frage der Zulässigkeit des Vergleiches von (1) und (2) ergeben sich jedoch dadurch keine neuen Gesichtspunkte, daß sowohl (1) als (2) nur für die Gesamtabsorption in der L-Schale maßgebend sind. (Zusatz bei der Korrektur.)

1) Dürfte man für die „innere" Absorption wenigstens die gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten a für zulässig erklären, so käme man zu endlichen, aber um viele Zehnerpotenzen zu geringen Wahrscheinlichkeiten; die obige Folgerung bedeutet daher, daß die Annahme der „inneren" Absorption bereits an sich unzulässig ist. Auch die Annahme „unscharfer" Quantenzustände führt zu keiner wesentlichen Änderung.

2) Vgl. dazu die Annalenveröffentlichung, wo auch das Verhältnis zu einer früheren, weniger weitgehenden Überlegung Rosselands besprochen wird.

kontinuierlichen Emissionsspektren stets mit korpuskularen Anlagerungsvorgängen verknüpft. Überträgt man diesen Gegensatz auf jene Stoßvorgänge, mit welchen die Erscheinungen der Molekülbildung und des Molekülzerfalles zusammenhängen, so kann auch hier das Auftreten kontinuierlicher Emissionsspektren vorausgesehen werden, die mit korpuskularen Zerfallsprozessen — spontaner Dissoziation — verbunden sind[1]).

1) Das Auftreten solcher Spontanprozesse wurde in der Literatur (aus andersartigen Gründen) bereits mehrfach diskutiert, doch scheint ein sicherer Nachweis vorläufig nicht vorzuliegen. Vgl. dazu diesbezügliche Bemerkungen bei J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin, Springer 1926, oder den gleichnamigen Bericht in Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Band XXIII, Kapitel 7. Berlin, Springer 1926.

Karl Lichtenecker (Reichenberg-Prag), Die Theorie des Mischkörpers und die logarithmische Mischungsregel.

Inhalt:

Die Aufgabe einer Theorie des Mischkörpers besteht darin, aus dem Mischungsverhältnis der Bestandteile und aus den Eigenschaften derselben die Eigenschaften des Mischkörpers herzuleiten.

Dabei sei die Beschränkung eingeführt, daß es sich nur um vektorielle Eigenschaften des Mischkörpers handelt, für welche die Gesetze der stationären Strömung anwendbar sind. Die hierfür früher aufgestellten Mischregeln haben sowohl vom theoretischen Standpunkt, als auch von dem der praktischen Anwendung versagt. Vom theoretischen Standpunkt aus ist für eine Mischungsregel zweierlei zu verlangen. Die eine Forderung besteht darin, daß sie allgemein nicht zusammenfallen kann mit der Mischungsregel für skalare Eigenschaften wie spez. Wärme und dergl., der sogenannten Gesellschaftsregel. Wie man unmittelbar sieht, erfüllt diese Forderung die Newtonsche Formel, die auf der Konstanz des Ausdruckes

$$\mathfrak{N}' = \frac{\varepsilon - 1}{\varrho} = \frac{n^2 - 1}{\varrho}$$

aufgebaut ist, nicht für die Dielektrizitätskonstante. Die nach Beer bzw. Dale-Gladstone genannte Mischungsregel, die auf der Konstanz des Ausdruckes

$$\mathfrak{N}'' = \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\varrho} = \frac{n - 1}{\varrho}$$

beruht, erfüllt die genannte Forderung nicht für den Brechungsexponenten.

Die verbreitetste und theoretisch am meisten behandelte Mischungsregel schließlich beruht auf der Konstanz des Ausdruckes von Clausius-Mosotti, bzw. von Lorenz-Lorentz:

$$\mathfrak{N}''' = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\varrho}$$

Die hierauf aufgebaute Mischungsregel jedoch widerspricht, wie seinerzeit Wiener[1]) gezeigt hat, dem Gesetz der stationären Strömung insofern, als die Formel bei einer proportionalen Änderung der Eigenschaftswerte beider Bestandteile nicht auch eine proportionale Änderung der Eigenschaftswerte für den Mischkörper liefert, während doch natürlich der Kraftlinien- und Niveauflächenverlauf im Innern des Mischkörpers nur von dem Verhältnis, nicht aber von den Absolutwerten der Eigenschaftsgrößen abhängig sein kann. Damit ist eine zweite grundsätzliche Forderung gegeben, der das allgemeine Mischungsgesetz für vektorielle Eigenschaften vollständig durchmischter Körper entsprechen muß. Weder die genannten 3 Mischungsregeln, noch auch weitere, welche durch Einführung willkürlicher Konstanten ohne physikalische Bedeutung eine größere Anschmiegungsfähigkeit der Mischungsregel an die experimentell gemessenen Werte anstrebten, haben sich zur Darstellung des gemessenen Zahlenmaterials als geeignet erwiesen. Dies ist auch noch in jüngster Zeit von zahlreichen Autoren, die sich darum bemüht haben, mit Nachdruck festgestellt worden. Demgegenüber konnte der Vortragende zeigen, daß eine grundsätzlich neue Mischungsregel, welche auf der Konstanz des Ausdruckes

$$\mathfrak{N}^{IV} = \frac{\log \varepsilon}{\varrho}$$

beruht, und mit Berücksichtigung einer allfälligen Volumskontraktion oder Volumsvergrößerung somit lautet

$$\frac{p}{\varrho} \log \varepsilon = \frac{p_1}{\varrho_1} \log \varepsilon_1 + \frac{p_2}{\varrho_2} \log \varepsilon_2,$$

sowohl den oben angeführten theoretischen Forderungen genügt, als auch bei den zahlreichen, bisher untersuchten Mischreihen die verschiedenen Materialeigenschaften: Elektrischen

1) O. Wiener, Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der stationären Strömung. Abhandl. d. Leipziger Akad. **52**, 509, 1912.

Leitwiderstand, elektrische Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Brechungsexponenten bei Abwesenheit sekundärer Erscheinungen einheitlich mit sehr weitgehender Genauigkeit wiedergibt[1]). Das daraufhin zu untersuchende experimentelle Material ist ganz außergewöhnlich umfangreich, und seine vollständige Bearbeitung wird noch längere Zeit und zahlreiche Mitarbeiter aus den einzelnen Sondergebieten erfordern. Zweck des Vortrages ist lediglich, aus zum Teil noch unveröffentlichten oder in Gang befindlichen Arbeiten einige beachtenswerte Ergebnisse zusammenzustellen.

I. Die logarithmische Mischungsregel für zwei- und dreidimensionale Aggregate.

Die Geltung der logarithmischen Mischungsregel für zweidimensionale Aggregate erhielt in der letzten Zeit eine neue Stütze durch eine Mitteilung in der eben erschienenen Ambronn-Festschrift[2]). Wie in derselben gezeigt ist, fällt bei binären Gemischen, bei denen die Eigenschaftswerte der beiden Bestandteile nur wenig voneinander verschieden sind, der aus der logarithmischen Formel sich ergebende Wert im ganzen Konzentrationsbereich von 0 bis 100 Proz. in zweiter Näherung zusammen mit dem Mittelwert aus den bekannten Maxwell-Rayleighschen Schranken, die sich durch Zerlegung des ausgedehnten Leiters nach Äquipotentialflächen bzw. Stromlinien ergeben. Für dreidimensionale Aggregate ist es allerdings erforderlich, falls die Eigenschaftswerte der beiden Bestandteile merklich voneinander abweichen, statt der wirklichen Raumverhältnisse der Bestandteile reduzierte Raumanteile einzuführen, wie in früheren Arbeiten ausführlich dargelegt ist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die so sich ergebende „räumliche Korrektur" nicht in jedem einzelnen Falle durch Ermittlung der reduzierten Raumanteile festgestellt zu werden braucht, sondern daß es genügt, für die einzelnen Verhältniswerte der Komponentaleigenschaften und für die verschiedenen Raumverhältnisse die „räumliche Korrektur" ein für allemal zu bestimmen, wie in der beigegebenen Kurve für das Eigenschaftsverhältnis $\varepsilon_1 : \varepsilon_2 = 1 : 2$ beispielsweise dargestellt ist (Fig. 1). Es braucht also auch bei den praktisch selbstredend allein in Betracht kommenden dreidimensionalen Aggregaten nur die einfache logarithmische Mischungsregel wie bei den zweidimensionalen Aggregaten angewendet zu werden, die insbesondere im Vergleich zu der Formel von Lorenz-Lorentz eine außerordentlich bequeme und zeitsparende numerische Berechnung zuläßt. Die Räumlichkeitskorrektur kann dann einfach nachträglich an den aus der einfachen logarithmischen Formel berechneten Werten angebracht werden.

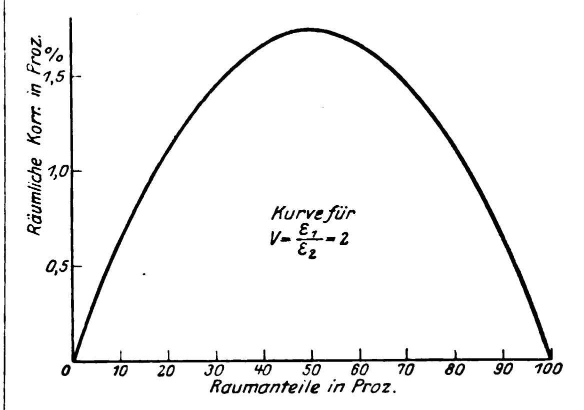


Fig. 1. Die räumliche Korrektur als Funktion des Mischungsverhältnisses (Möldner).

II. Elektrische Leitfähigkeit künstlicher Gold-Silber-Aggregate nach Brooks.

Zur Entscheidung der Frage, ob der z. B. bei Silber-Goldlegierungen auftretende hohe sekundäre Zusatzwiderstand vielleicht von thermoelektrischen Kräften an den Materialgrenzen im Innern der Legierungen herrührt, hat Brooks[1]) Gold-Silberpulver unter Drucken bis zu 6000 Atmosphären zu einem einheitlichen metallischen Block zusammengeschweißt und den Widerstand einer solchen künstlichen Mischreihe untersucht. Die genannte Arbeit begnügt sich festzustellen, daß die so hergestellten künstlichen Aggregate keine Spur der erwarteten Widerstandserhöhung zeigen, sondern daß der elektrische Leitwiderstand der Mischreihe annähernd mit der Konzentration proportional verläuft. Betrachtet man die angegebenen Werte jedoch näher, so zeigt sich, daß die gefundenen Punkte nicht auf einer Geraden liegen, sondern auf einer Kurve. Der nach der logarithmischen Mischungsregel sich ergebende Wert für 50 proz. Volumskonzentration ist gleich dem geometrischen Mittel aus den beiden spezifischen Widerständen

$$w_1 = 0{,}22 \quad w_2 = 0{,}5,$$

somit $w_{50\,\text{Proz.}} = \sqrt{w_1 w_2} = 0{,}3316$. Mit Berücksichtigung der Räumlichkeitskorrektur, die eine Erhöhung der Leitfähigkeit, also eine Verringerung des Widerstandes hervorbringt, ergibt sich 0,32 in voller Übereinstimmung mit den von Brooks gemessenen Werten. Es folgt das Ergebnis: Die

1) K. Lichtenecker, Sammelbericht mit Literaturangabe in der Physik. Zeitschr. 27, 115. 1926.

2) K. Lichtenecker, Kolloidchem. Beihefte, Ambronn. Festschrift, 1926, S. 285.

1) Brooks, Physik. Zeitschr. 11, 471. 1910.

von Brooks untersuchten Gold-Silber-Pulver folgen genau dem logarithmischen Mischungsgesetz für räumliche, künstliche Aggregate (Fig. 2).

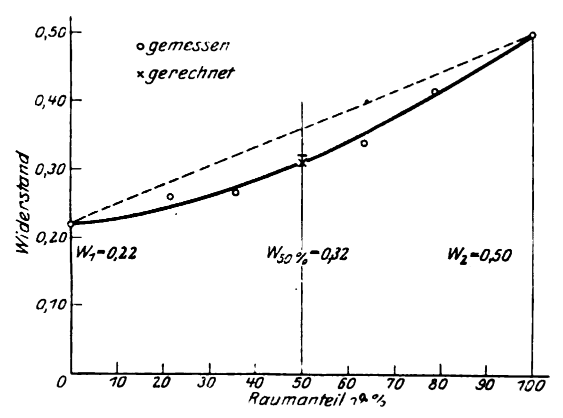


Fig. 2. Elektrischer Leitungswiderstand von grobkörnigen Gold-Silber-Gemischen.

III. Wärmeleitfähigkeit von Legierungen.

Zur Entscheidung der interessanten Frage, ob auch die Wärmeleitfähigkeitskurven von Legierungsreihen dem logarithmischen Mischungsgesetze folgen, liegen nur außerordentlich wenige

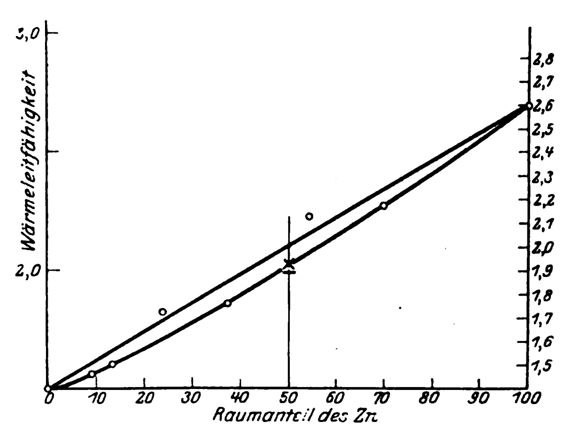


Fig. 3. Wärmeleitfähigkeit von *Zn-Sn*-Legierungen (F. A. Schulze).

Zahlenangaben vor. Ich entnehme dem soeben erscheinenden Band über „Wärmeleitfähigkeit von Legierungen" von F. A. Schulze aus Gürtlers Handbuch der Metallographie die nachstehende Figur, welche eine Meßreihe von F. A. Schulze betreffend Zink-Zinn-Legierungen darstellt. Die von F. A. Schulze gemessenen Leitfähigkeitswerte sind durch Ringe gekennzeichnet. Der der logarithmischen Mischungsregel entsprechende unkorrigierte Wert, also das geometrische Mittel der beiden Leitfähigkeiten für 50 proz. Volumskonzentration ist durch einen Strich, der korrigierte Wert durch ein liegendes Kreuz bezeichnet. Wie man sieht, liegt auch hier der gefundene Wert glatt auf der durch sechs gemessene Punkte gelegten Kurve, wobei allerdings zwei der gemessenen Punkte aus dem glatten Kurvenverlauf herausfallen. Hier müssen neue, möglichst genaue Messungen das Endergebnis bestätigen (Fig. 3).

IV. Dielektrizitätskonstanten, gemessen von M. Grützmacher.

Vor einiger Zeit hat M. Grützmacher[1]) die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeitsgemischen mit großer Genauigkeit bestimmt. Grützmacher benutzt die Ergebnisse seiner Messungen, um die drei Formeln von Newton, Beer-Gladstone und von Lorenz-Lorentz zu prüfen. Das Ergebnis dieser Prüfung war nach ihm ein durchaus negatives: „Zusammenfassend können wir also sagen, daß weder die Silbersteinsche und die mit

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varrho}, \quad \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\varrho}, \quad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho}$$

aufgestellten Mischungsregeln noch die Pulfrichsche die tatsächlichen Verhältnisse wiedergeben".

Das Ergebnis einer im Gange befindlichen Arbeit von Möldner ist folgendes:

1. Besteht zwischen den beiden Bestandteilen des binären Gemisches kein beträchtlicher Unterschied in der Dielektrizitätskonstanten, so ist die logarithmische Mischungsregel

$$\frac{p_1 + p_2}{\varrho} \lg \varepsilon = \frac{p_1}{\varrho_1} \lg \varepsilon_1 + \frac{p_2}{\varrho_2} \lg \varepsilon_2$$

glatt erfüllt, mindestens ebensogut wie die für diesen Sonderfall ja praktisch hinreichenden übrigen Mischungsformeln.

2. Besonderes Interesse hat jedoch die von Grützmacher gemessene Mischungsreihe Tetrachlorkohlenstoff — Chloroform. Hier ist der Unterschied der beiden Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile so groß — 2,19 und 5,4 —, daß die logarithmische Formel in ihrer unreduzierten Form für zweidimensionale Aggregate nicht mehr ausreicht.

Vergleicht man in Tabelle I die von Grützmacher gemessenen Werte mit den Werten, die nach der unreduzierten logarithmischen Formel sich ergeben, so folgt wohl eine beträchtliche Überlegenheit auch schon der unreduzierten Mischungsformel gegenüber allen übrigen untersuchten Mischungsregeln; aber es zeigt sich noch eine systematische Abweichung, die beiderseits mit Null beginnend, für 40 Gewichtsteile Chloro-

1) M. Grützmacher, Über die Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten. Zeitschr. f. Phys. 28, 342, 1924.

form 2 Proz., und für 50 Gewichtsteile Chloroform 2,3 Proz. erreicht. Wie Verfasser kürzlich angegeben hat[1]), beträgt für das (bei der betrachteten Mischreihe Tetrachlorkohlenstoff—Chloroform bestehende) Dielektrizitätskonstantenverhältnis $v = 2{,}3$, die Abweichung auf Grund gleicher Rechnung für 50 Proz. Volum-Mischungsverhältnis 2,2 Proz., somit besteht vollste Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis von Grützmacher.

Tabelle I.

Dielektrizitätskonstante des Gemisches Tetrachlorkohlenstoff—Chloroform nach Grützmacher (1924).

Gewichtsprozent Cl_4C	gemessen	Abweichung nach Newton	Lorenz-Lorentz	Beer-Gladstone	logarithmische Mischungsregel ohne Raumkorrektur	logarithmische Mischungsregel mit Raumkorrektur
0	5,042	0	0	0	0	0
20	4,333	+ 172	— 113	+ 92	— 35	+ 20
40	3,741	+ 210	— 149	+ 74	— 87	— 15
60	3,157	+ 225	— 127	+ 83	— 62	+ 1
80	2,639	+ 163	— 49	+ 61	— 29	+ 8
100	2,190	0	5	0	0	0
algebraische Summe der Abweichungen:		+ 770	— 458	+ 310	— 213	+ 14

V. Anwendung der logarithmischen Mischungsregel zur Vorausbestimmung des Brechungsexponenten von Gläsern.

Auf meine Anregung hin hat Herr Prof. Dr. Weidert, damals Direktor des Sendlinger Glaswerkes der optischen Werke Goerz, die Liebenswürdigkeit gehabt, durch Herrn Dipl.-Ing. Karmaus eine Doktorarbeit ausführen zu lassen, die der wissenschaftliche Leiter des Glaswerkes, Herr Dr. Jaeckel, betreut hat. Die Untersuchung führt den Titel „Chemische und physikalische Eigenschaften von Bleigläsern als Funktion ihrer Zusammensetzung“[2]).

Der eine Grenzkörper der Mischreihe war $PbO \cdot SiO_2$, dessen Brechungsexponent im reinen Zustande experimentell bisher nicht bestimmt werden konnte. Wie Karmaus feststellt, ist aus der Zusammensetzung und dem Brechungsexponenten der im Handel befindlichen Schwerflinte zu schließen, daß der nach der logarithmischen Mischungsregel des Vortragenden errechnete Brechungsquotient des Bleimetasilikates zutreffend ist. Um genau zwischen der logarithmischen Mischungsformel und der volumlinearen Beziehung (Dale-Gladstone) unterscheiden zu können, wurden die gefundenen Ergebnisse beider Berechnungsarten graphisch dargestellt. Als Abszisse wurden Gewichtsprozente PbO und als Ordinate die errechneten Brechungsexponenten des Bleimetasilikates eingetragen. Die Anfangsglieder jeder Kurve zeigen die durch den Ordinatenmaßstab stark übertriebenen Schwankungen. Bei den nach der logarithmischen Mischungsregel erhaltenen Resultaten liegen diese Schwankungen zu beiden Seiten einer wagrechten Geraden und die letzten, genauesten Punkte liegen fast in dieser Geraden selbst (Fig. 4).

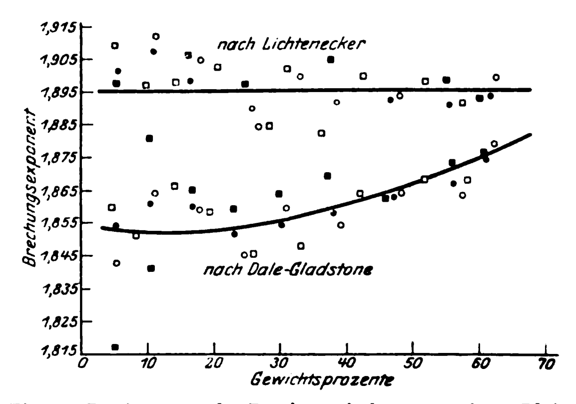


Fig. 4. Bestimmung des Brechungsindex von reinem Bleimetasilikat (Karmaus).

Die als lineare Funktion der Volumprozente errechneten Werte zeigen Schwankungen der gleichen Art, jedoch liegen die einzelnen Punkte nicht um eine wagrechte Linie, sondern um eine deutlich ansteigende angeordnet. Sie liefern also keinen einheitlichen Wert für den Brechungsexponenten des Bleimetasilikates. Daraus muß, wie genannte Arbeit hervorhebt, geschlossen werden, „daß dieser Mischungsformel ein systematischer Fehler zugrunde liegt, somit die Berechnung der Brechungsexponenten aus den Volumprozenten der Mischglieder, wie dies bisher allgemein in der Praxis der Fall war, falsch ist und daß für die Berechnung des Brechungsexponenten von Gläsern nur die logarithmische Mischungsregel in Frage kommt“, wie übrgens der Verfasser der Untersuchung, Herr Karmaus, auch an andern Aggregaten feststellte. Die Verwendung der logarithmischen Mischungsregel in der zitierten Arbeit konnte nicht nur den auf direktem Wege unzugänglichen Wert des Bleimetasilikates feststellen, sondern gestattete auch die Auffindung eines wichtigen grundsätzlichen Ergebnisses in der Bleiglasforschung insofern, als die Folgerung gezogen werden konnte, daß Bleigläser einfache Lösungen zweier Grenzgläser im unterkühlten Zustande darstellen.

1) K. Lichtenecker, Ber. d. Sächs. Akademie LXXVI, 1924, S. 17; Physik. Zeitschr. 25, 669, 1924.
2) Dissert. Hannover, 1926.

Tabelle II.

Kochsalz-Wasser-Lösungen, gemessen von F. Schütt.

Gewichtsprozent Kochsalz	Volumprozent Kochsalz	$n_{gemessen}$	n_{log}	$n_{gemessen} - n_{log}$	Räuml. Korr.	Übrigbleibende Abweichung
24,9886	13,7	1,37789	1,37548	241	241	0
19,9903	10,64	1,36862	1,36669	193	188	— 5
14,9921	7,7	1,35959	1,35820	139	136	— 3
9,9944	5,0	1,35068	1,34979	89	88	— 1
4,9970	2,4	1,34191	1,34148	43	42	— 1
0,0	0.0	1.33316	1,33316	00	0	0

VI. Kochsalz-Wasser-Lösungen, gemessen von F. Schütt.

Über Kochsalzlösungen in Wasser hat F. Schütt[1]) sehr genaue Messungen angestellt. Die von Schütt gefundenen Werte für die einzelnen Konzentrationen sind in der Tabelle II unter $n_{gemessen}$ wiedergegeben. (Berechnet von Möldner.)

Die einfache logarithmische Mischungsregel

$$\frac{p}{\varrho} \log n = \frac{p_1}{\varrho_1} \log n_1 + \frac{p_2}{\varrho_2} \log n_2$$

liefert mit den angegebenen Werten

$n = 1{,}33316$ für Wasser,

von 18,07° C und

$n = 1{,}54416$ für Kochsalz,

und mit einem Dichtewert

$s = 2{,}08377$ für Kochsalz

die in der nächsten Spalte mit n_{log} bezeichneten Werte. Die Abweichung zwischen beiden beträgt 241 Einheiten der fünften Dezimale, also 1,75 Promille des gemessenen Wertes für die Lösung größter Konzentration. Dies ist der Betrag, um den der berechnete Wert n_{log} zu klein ausfallen muß, wegen der Räumlichkeit (Dreidimensionalität) des Mischkörpers, welche die Leitfähigkeit, die Dielektrizitätskonstante und das Brechungsverhältnis gegenüber einem sonst gleichen flächenhaften Aggregat erhöht. Die dadurch bedingte Vergrößerung des Brechungsverhältnisses geht, wie sich zeigt, bei dem hier vorliegenden nur wenig von der Einheit verschiedenen Dielektrizitätskonstantenverhältnis bis zu den in Betracht kommenden Konzentrationen praktisch genau proportional mit den Volumprozenten des beigemengten Bestandteiles.

Ist also der Betrag von 241 Einheiten der fünften Dezimalstelle die „räumliche Korrektur", die an dem Wert n_{log} für die größte untersuchte Konzentration anzubringen ist, so ergeben sich die Korrekturen für die übrigen Werte n_{log} proportional den Volumprozenten, wie in der vorletzten Spalte der Tabelle II angegeben ist. Die übrigbleibenden Abweichungen in der letzten Spalte sind von der Größenordnung eines Hunderttausendstel, für die Brechungsquotienten der Mischungsreihe also innerhalb der Genauigkeitsgrenze der optischen Messungen. Es genügen übrigens auch Schwankungen der Temperatur um weniger als ein Grad Celsius während der Messungen, um sie hervorzurufen. Es ergibt sich also:

Die logarithmische Mischungsregel, bezogen auf räumliche Aggregate, vermag den Verlauf des Brechungsverhältnisses der Wasser-Kochsalzlösungen zwischen 0 und 25 Gewichtsprozent Kochsalz vollkommen, ohne jede feststellbare Abweichung gegenüber den gemessenen Werten, darzustellen.

Im Gegensatz hierzu hat, wie hier nur erwähnt werden kann, J. Wallot[1]) die Werte von Schütt eingehend darauf geprüft, inwiefern sie sich in eine der damals bestehenden Mischungs- (bzw. Lösungs-)Regeln einfügen. Es wurden die Formeln von Beer und Kremers, ferner von Hofmann und Börner, sowie die von Walter und schließlich die von Röntgen und Schneider, jedoch mit durchaus negativem Ergebnis, wie Wallot selbst feststellt, geprüft.

1) F. Schütt, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. 349, 1890.

1) Münch. Diss. 1903, Ann. d. Phys. 11, 593, 1903.

Adolf Smekal (Wien), Zur Molekulartheorie der Festigkeit und der Verfestigung[1]).

Wenn man die Festigkeitseigenschaften der (unverformten) wirklichen oder „Realkri-

1) Über den wesentlichen Inhalt des vorstehenden Vortrages ist zum erstenmal bereits in der Sitzung der Ortsgruppe Wien der D. Ges. f. techn. Phys. vom 9. XI. 1925, sowie in den Sitzungen des Gauvereins Wien der D. Phys. Ges. vom 16. und 23. XI. 1925 berichtet worden. Vgl. die Vorveröffentlichungen, Wien. Akad. Anz. 1925, S. 191 und Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 6, 50, 52, 1925, ferner die ausführliche Wiedergabe des Düsseldorfer Vortrages in der Zeitschr. f. techn. Phys. In der vorliegenden, erst nach dem Vortrage verfaßten Darstellung wird auf die Betonung der physikalischen Zusammenhänge das Hauptgewicht gelegt.

stalle" mit jenen idealer Kristallgitter vergleicht, so zeigt sich in bekannter Weise, daß die „technische" Kohäsion der ersteren von der „molekularen" Kohäsion des Idealgitterbaues ganz gewaltig übertroffen wird[1]). Dies gilt nicht nur etwa für die Zerreißfestigkeit, sondern auch für alle übrigen dem Vergleich bisher zugänglich gewordenen Festigkeitsziffern der Realkristalle (Gleitfestigkeit, Schiebungsfestigkeit, Spaltfestigkeit[2]). Von wesentlicher Bedeutung ist dabei, daß der Unterschied zwischen den beiden Gruppen von Kohäsionseigenschaften — unabhängig von besonderen Modellvorstellungen und Ansätzen über Gitterkräfte — ausschließlich auf die vorausgesetzte Gleichartigkeit der Bausteine des „Idealkristalles" zurückzuführen ist, wie sich sowohl mit der Gültigkeit des Hookeschen Gesetzes bis zur einkristallinen Elastizitätsgrenze[3]), als auch auf Grund der empirisch-thermischen Energieverhältnisse[4]) belegen läßt. Wie bereits im vorjährigen Danziger Vortrag des Verfassers[5]) zu zeigen versucht wurde, sind es neben den Festigkeitseigenschaften der Realkristalle vor allem die Erscheinungen der elektrolytischen Stromleitung und der Selbstdiffusion in ihnen, welche für eine grundsätzliche Sonderstellung eines nicht unerheblichen Bruchteiles der Bausteine eines Realkristalles gegenüber seinen ideal gelagerten Gitterbausteinen sprechen — eine Auffassung, für welche sich seither weitere experimentelle Stützen eingestellt haben[6]).

Wenn man demgemäß den Unterschied zwischen „Idealkristall" und „Realkristall" auf das Vorkommen von „Kristallgitterporen" bzw. „Abweichungen vom idealen Gitterbau" zurückzuführen sucht, so ergibt sich die naheliegende Folgerung, daß die „technischen" Festigkeitseigenschaften der Realkristalle mit zunehmender Beseitigung jener Unregelmäßigkeiten den „molekularen" Festigkeitseigenschaften immer näherrücken sollten. Ein Verhalten der letzteren Art ist in den Verfestigungserscheinungen bekannt, mit welchen die plastische Verformung der Realkristalle einhergeht. Sie bestehen in einem mehr oder minder starken Anstieg der „technischen" Gleit- und Zerreißfestigkeit, welcher unter besonders günstigen Umständen so weit getrieben werden kann, daß bei gesteigerter Beanspruchung bleibende Verformung überhaupt nicht mehr möglich ist und das Zerreißen bei nahezu „molekularen" Festigkeitsbeträgen erfolgt[1]). Man sieht, daß höchstverfestigte Realkristalle in bezug auf die Festigkeitseigenschaften mit den „Idealkristallen" sehr wohl verglichen werden können, während dies für unverfestigte Realkristalle nach dem eingangs Gesagten nicht möglich ist. Aus diesen Betrachtungen ergeben sich nicht unwesentliche Folgerungen bzw. Vermutungen hinsichtlich des Molekularbaues der Realkristalle und seiner Bedeutung für die Verfestigungsvorgänge. Da die plastische Verformung der Realkristalle durch die (beim Idealkristall unverständliche) Gleitebenenbildung zustandekommt, muß angenommen werden, daß die letztere an das Vorhandensein der oben gefolgerten „Abweichungen vom idealen Gitterbau" gebunden ist. Die zunehmende Annäherung der „technischen" an die „molekularen" Festigkeitseigenschaften bei fortgesetzter Verformung legt die Erwartung nahe, daß die mit der Gleitbetätigung der Realkristalle zusammenhängenden Molekularvorgänge durchschnittlich im Sinne einer Verminderung oder Beseitigung jener grundlegenden „Abweichungen vom idealen Gitterbau" wirksam sind. Die bekannte thermische Instabilität der Verfestigungswirkungen (wie auch der stets vorhandene Gleitmechanismus an sich) bedeutet schließlich einen gewichtigen Anhaltspunkt dafür, daß jene „Abweichungen vom idealen Gitterbau" in ihren wesentlichen Funktionen keine von der zufälligen Vorgeschichte des Realkristalles abhängige Baufehler darzustellen brauchen, sondern konstitutionell bedingt und daher mit dem (theoretisch noch unerledigten) Stabilitätsproblem des Gitterbaues verknüpft sein könnten.

Ein Blick auf die Leistungsfähigkeit der mikroskopischen und röntgenoptischen Unter-

1) Siehe etwa A. Smekal, Naturwissenschaften **10**, 799, 1922, ferner die Berechnung der Zerreißfestigkeit für das Bornsche Ionengitter des Steinsalzes durch F. Zwicky, Physik. Zeitschr. **24**, 131, 1923.

2) Siehe vor allem die von der gesamten seitherigen Literatur grundlos übergangenen, aber höchst belangreichen Betrachtungen von W. Voigt, Ann. d. Phys. **60**, 638, 1919, ferner etwa M. Polanyi, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **5**, 125, 1925.

3) Beurteilt nach dem Verhalten bei reiner Zugbeanspruchung für Metalle: W. Geiß, Zeitschr. f. Metallk. **15**, 297, 1923. An Steinsalz selbst bei Biegungsbeanspruchung nach W. Ewald und M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. **28**, 29, 1924.

4) Vgl. die thermischen Schlüsse bei A. A. Griffith, Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft 1924, S. 55.

5) A. Smekal, Physik. Zeitschr. **26**, 707, 1925.

6) Siehe vor allem den reizvollen Nachweis für die große Oberflächenbeweglichkeit der Kristallmoleküle, welchen M. Volmer mit G. Adhikari, Zeitschr. f. Phys. **35**, 170, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **119**, 46, 1926 erbracht hat. Ferner die Untersuchung der elektrolytischen Leitung verformter Steinsalzkristalle durch A. Joffé und E. Zechnowitzer, Zeitschr. f. Phys. **35**, 446, 1926, sowie die Deutung ihrer Ergebnisse, A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. **36**, 288, 1926.

1) Man vgl. die Steinsalz-Untersuchungen von A. Joffé, M. W. Kirpitschewa und M. A. Lewitzky, Zeitschr. f. Phys. **22**, 286, 1924, und ihre berichtigende Ergänzung und Deutung durch W. Ewald und M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. **28**, 29, 1924. Hierher gehören auch die Untersuchungen von A. A. Griffith (l. c.), welchem es gelang, frisch gezogene Quarzfäden von nahezu „molekularer" Festigkeit herzustellen.

suchungsmethoden überzeugt, daß eine sichere Bestätigung der vorstehenden Folgerungen auf diesen Wegen wenig Aussicht besitzt. Beide Methoden haben ein viel zu geringes Auflösungsvermögen, jede Röntgenmethode überdies noch den empfindlichen Nachteil, nur Mittelwerte über das Verhalten sämtlicher Atomelektronen geben zu können, während die Größenordnung der bei der Verformung auftretenden Energiebilanzen nur eine Beeinflussung von Valenzelektronen voraussehen läßt. Es kommen demnach nur optische und elektrische Erscheinungen, und auch diese vorwiegend nur bei isolierenden, wenig gefärbten Kristallen in Betracht. Dies führt beinahe zwangläufig zu den bereits im Danziger Vortrag gestreiften Ergebnissen der Erforschung lichtelektrischer Kristalleitfähigkeit durch Gudden und Pohl, sowie zur Verwertung der chemischen und optischen Eigenschaften von Lenardphosphoren.

Nach den bekannten Ergebnissen von Gudden und Pohl zeigen durchsichtige Kristalle mit einem Brechungsindex ≥ 2 eine über das sichtbare Spektrum gegen kurze Wellen hin langsam ansteigende Lichtabsorption, an welche sich im Ultraviolett die gewöhnliche Eigenabsorption mit 1000- bis 10000-mal größeren Absorptionskoeffizienten unvermittelt anschließt. Die Erwartung, daß beide Absorptionsgebiete mit verschiedenen Vorgängen im Kristallinneren verknüpft seien, trügt nicht. Während die starke kurzwellige Absorption zur Remission von Fluoreszenzlicht führt, entspricht die so auffallend geringe langwellige Absorption lichtelektrischer Befreiung von Elektronen, welche sich in einer dem Quantenäquivalent entsprechenden Menge leitfähigkeitserhöhend geltend machen. Die überwiegende Zahl der Kristallatome oder -ionen wird demnach durch die energiereichen Quanten des ultravioletten Lichtes zur Fluoreszenz angeregt, ein jedenfalls nur geringer Bruchteil von ihnen dagegen durch langwellige, energieärmere Quanten bereits ionisiert. Wie durch das Fehlen merklicher lichtelektrischer Wirkung im Gebiete der starken Eigenabsorption, sowie durch die Zunahme der langwelligen lichtelektrischen Absorption durch (optisch oder röntgenoptisch) feststellbare Kristallbaufehler und lichtelektrische „Erregung"[1]) belegt wird, kann die langwellige Absorption nicht mit den Energieschwankungen innerhalb idealer Kristallgitter, sondern nur mit einer von vornherein bestehenden energetischen Sonderstellung gewisser, wenig zahlreicher Kristallbausteine in Verbindung gebracht werden[2]). Das Vorhandensein der schon früher gefolgerten „Abweichungen vom idealen Gitterbau" erscheint dadurch auf einem neuen, von dem früheren unabhängigen Wege der optischen Wahrnehmung direkt zugänglich gemacht.

Wie steht es nun mit der inneren lichtelektrischen Empfindlichkeit verformter Kristalle? Derartige Untersuchungen finden sich bei Gudden und Pohl nicht, hingegen bei Lenard, wo sie unter ganz anderen Absichten und Vorstellungen zur Ausführung gelangten. Lenards Schüler Hausser, später Lenard selbst und Göggel haben den äußeren lichtelektrischen Effekt an gewöhnlichen und „druckzerstörten" Erdalkalisulfiden, den Grundsubstanzen zahlreicher Lenardphosphore, untersucht, um die „Zentrenbildung" und „Zerstörung" in diesen Phosphor-Muttersubstanzen aufzuklären[1]), welche zufolge der Lenardschen Phosphoreszenztheorie angenommen wird. Im Gegensatz zu älteren Vorstellungen sind die Erdalkalisulfide kristallisierte Körper, wie sowohl aus der Röntgenuntersuchung[2]) als auch aus ihrem deutlichen Rekristallisationsvermögen hervorgeht, welch letzteres der bei der „Druckzerstörung" plastisch[3]) verformten Kristallsubstanz nach hinreichend andauernder Erwärmung[4]) ihre elektrischen und optischen Ausgangseigenschaften wiedergibt. Die Erdalkalisulfide gehören zu der von Gudden und Pohl als lichtelektrisch leitend erkannten Körperklasse[5]) mit ursächlich bedingtem Parallelismus zwischen äußerem und innerem lichtelektrischen Effekt[6]), so daß die Lenardschen Ergebnisse auch im Anschluß an die früher herangezogenen „inneren" lichtelektrischen Tatsachen benutzt werden dürfen.

Bei der plastischen Verformung von Erdalkalisulfid-Kristallen zeigt sich nun eine deutliche Änderung ihrer lichtelektrischen Empfindlichkeit, vor allem aber das Neu-

---

1) Siehe etwa B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **37**, 889, 1926.

2) Vgl. dazu eine weniger entschiedene Äußerung von B. Gudden und R. Pohl, Physik. Zeitschr. **26**, 481, 1925, Anm. 1 auf S. 482.

1) W. Hausser, Diss. Heidelberg 1913; P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift, Braunschweig 1915, S. 669; K. Göggel, Ann. der Phys. **67**, 310, 1922.

2) Siehe A. Schleede und H. Gantzckow, Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, 37, 1923.

3) Dieser wesentliche Punkt ist erst von H. Kuppenheim, Ann. d. Phys. **67**, 113, 1922, bemerkt worden, das Rekristallisationsvermögen scheint überhaupt noch nicht als solches klar erkannt worden zu sein. Dies hängt vermutlich damit zusammen, daß die benutzten Präparate aus verschiedenen methodischen Gründen fast immer pulverförmig gewählt worden sind.

4) Siehe etwa P. Lenard, l. c.

5) Siehe B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **16**, 42, 1923.

6) Dies ist bisher wohl hauptsächlich an Phosphorpräparaten nachgewiesen, vgl. dazu etwa B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **4**, 206, 1921, und E. Rupp, Ann. d. Phys. **70**, 391, 1923, muß aber aus mehrfachen Gründen auch für die reinen Grundsubstanzen angenommen werden.

auftreten einer besonderen Lichtempfindlichkeit, welche einen kürzerwelligen Abschnitt des langwelligen Absorptionsgebietes zur Ausbildung einer charakteristischen Färbung der Kristalle befähigt. Diese Färbung („Druckfarbe") muß, wie Lenard erkannt hat, auf die Ausscheidung freier Erdalkaliatome zurückgeführt werden, ganz ähnlich wie z. B. die bekannte Färbung der Alkalihalogenide durch Röntgen- oder Radiumstrahlung auf Ausscheidung freier Alkaliatome beruht[1]). Sowohl die Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit, wie die Ausscheidung der gitterfremden Atome an sich und der lichtelektrische Charakter dieses Vorganges belegen, daß es sich dabei um die Wirksamkeit der energiereichen Kristallbausteine handeln muß, welche die „Abweichungen vom idealen Gitterbau" verursachen; zugleich wird neuerdings klar, daß diese „Abweichungen" nicht durch thermische Schwankungen allein hervorgebracht werden können, sondern — in Übereinstimmung mit Lenards Beobachtungen bei — 200° C[2]) — auch im „kalten" Kristall vorhanden sein müssen[3]). Da die plastische Verformung mit Gleitebenenbildung einhergehen muß, ist damit gezeigt, daß durch die letztere gerade solche Kristallbausteine mitbeeinflußt oder unter andere Bedingungen versetzt werden, denen keine geordnete Lagerung im Kristallgitter zukommt. Die vom Standpunkt des idealen Gitters völlig rätselhafte Gleitebenenbildung „benutzt" also tatsächlich jene „Abweichungen vom idealen Gitterbau", welche die Realkristalle kennzeichnen, so daß gerade diese „Abweichungen" als maßgebend für die Gleitebenenbildung angesehen werden dürfen.

Da die sichtbare Strahlung am unverformten Kristall keine Metallausscheidung zustandebringt, letztere für das Kristallinnere aber einen energiebeanspruchenden Vorgang bedeutet, ist klar, daß an jenen Orten, an welchen sie im verformten Kristall stattfindet, Energie hinzugekommen sein muß, welche nur von der bei der Verformung aufgewendeten Arbeitsleistung herrühren kann. Wir haben hier — wie es scheint, zum ersten Male — den Nachweis von durch den Gleitvorgang bewirkten Veränderungen im Zustand einzelner, vor ihrer Kristallumgebung ausgezeichneter Atome, welche sich in oder nahe einer Gleitungsebene des Kristalles befinden. Die Tatsache, daß Wellenlängen größer als 5300 Å in verformtem SrS nach Lenard bereits metallausscheidend wirksam sind, kann zur Abschätzung einer unteren Grenze für den erwähnten Energiebetrag benutzt werden, welche etwa $2 \cdot 10^{-12}$ erg/Molekül ergibt. Denkt man sich anderseits einen Strontiumsulfidkristall mit idealem Gitterbau bis nahe heran an seine „molekulare" Zerreißfestigkeit angespannt, so zeigt sich, daß der Höchstwert der dazu erforderlichen Spannungsenergie pro Molekül gerade von derselben Größenordnung ist. Daraus kann also gefolgert werden, daß innerhalb der „Abweichungen vom idealen Gitterbau" befindliche Kristallmoleküle nach der Verformung unter „Spannungen" stehen können, welche bis zur Größenordnung der „molekularen" Zerreißfestigkeit hinaufreichen. Ferner sieht man ohne weiteres, daß so beträchtliche Energieanhäufungen in Anbetracht der viel niedrigeren „technischen" Kohäsion nur in verhältnismäßig wenig Raumelementen des Kristalles vorhanden sein können, ganz wie es nach den Absorptionsverhältnissen im unverformten Realkristall für die lichtelektrisch empfindlichen „Abweichungen vom idealen Gitterbau" zu erwarten stand. Das

1) Die letztere, schon seit langer Zeit für wahrscheinlich gehaltene Deutung ist wohl als endgültig gesichert anzusehen, seitdem es Z. Gyulai, Zeitschr. f. Phys. **33**, 251, 1925; **37**, 889, 1926, im Pohlschen Institut gelungen ist, die völlige Übereinstimmung der Absorptionsspektra röntgenverfärbter und mit Natriumdampf additiv gefärbter Steinsalzkristalle nachzuweisen. — Nach E. Tiede und H. Reinicke, Chem. Ber. **56**, 666, 1923, finden sich Druckfarben übrigens auch bei Alkalisulfiden (Na, Rb); die Druckfarbe des Na_2S, welche auf Ausscheidung freier Na-Atome zu beruhen hätte, stimmt, wie K. Przibram, Wien. Ber. **135** (IIa), 213, 1926 (Mitt. Wien. Ra-Inst. Nr. 188) hervorhebt, tatsächlich mit der (atomdispersen) Wärme-Steinsalzfärbung überein. — Wie der Verf. seither bemerkt hat, kann die behauptete atomdisperse Metallausscheidung bei der Verformung der Erdalkalisulfide auch direkt nachgewiesen werden, wenn die langwelligen Grenzen jener Spektralbereiche bekannt sind, deren Strahlung die „Druckfarben" wieder aufzuheben vermag. Das einer solchen Grenze entsprechende Energiequant muß offenbar die Ionisierungsarbeit der dem Kristallgebäude am losesten eingefügten Metallatome messen, wenn jene Vorstellung richtig ist. Aus der allein für druckgefärbtes SrS von Lenard (l. c.) angegebenen langwelligen Entfärbungsgrenze berechnet sich unter Berücksichtigung des Einflusses der Dielektrizitätskonstante eine Ionisierungsspannung, welche tatsächlich mit jener der freien Sr-Atome praktisch völlig übereinstimmt. (Zusatz bei der Korrektur.)

2) P. Lenard, l. c.

3) Wie es scheint, müssen damit alle Bemühungen als widerlegt gelten, die Verformung durch Gleitebenenbildung allein auf Temperaturschwankungen des idealen Kristallgitters zurückzuführen. Die Aussichtslosigkeit dieses Standpunktes hat schon W. Voigt, Ann. d. Phys. **60**, 638, 1919 angenommen und treffend gekennzeichnet, insbesondere S. 652—54. Ohne dieser wichtigen Betrachtungen Voigts Erwähnung zu tun, und auch ohne jeden Versuch einer näheren Rechtfertigung, hat J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **37**, 572, 1926 behauptet, daß die Gleitebenenbildung allein auf Temperaturschwankungen im Idealgitter zurückzuführen sei. Auf die bei Voigt noch nicht aktuelle Hauptschwierigkeit einer reinen Schwankungsannahme, nämlich die Stabilität der „Kaltverformung", wird von Frenkel ebenfalls nicht eingegangen. Die von Frenkel am idealen Kristallgitter angestellten theoretischen Betrachtungen zum Problem der Gleitfestigkeit dürften, da sie die erst zu erklärende Gleitebenenbildung bereits vorwegnehmen, wohl kaum als eine brauchbare Lösung dieser Fragen in Betracht kommen.

lokale Vorhandensein „molekularer" Höchst„spannungen" gibt offenbar eine Vorstellung von den mit der eingetretenen Verfestigung zusammenhängenden Energieverhältnissen und ist wohl verständlich, wenn der Realkristall zum überwiegenden Teile aus idealen Gittergebieten aufgebaut ist, welche derartige Spannungen ohne Schwierigkeit zu ertragen vermögen. Es bedeutet im Grunde genommen einen neuen Erfolg der Theorie des Idealkristalles mit Bornschen Gitterkräften, wenn sich hier zeigt, daß der verformte Realkristall Höchstspannungen von der Größenordnung der „molekularen" Zerreißfestigkeit in sich zurückbehält und es daher auch immer solche Spannungen sein werden, welche zur (erstmaligen oder fortgesetzten) Betätigung des Gleitmechanismus der Realkristalle überwunden werden müssen[1]).

Nachdem im Vorangehenden der erwartete Zusammenhang zwischen Gleitebenenbildung und „Abweichungen vom idealen Gitterbau" festgestellt worden ist, muß es sich darum handeln, Näheres über den Charakter jener Veränderungen herauszubekommen, welche diese „Abweichungen" bei der Verformung mitmachen, sowie über das Ausmaß, in dem sie in den Realkristallen vorhanden sind. Beide Fragen lassen sich beantworten, wenn es gelingt, diese „Abweichungen" durch atomdisperse Einlagerung von optisch kontrollierbaren Fremdatomen wechselnder Anzahl zu kennzeichnen und deren Verhalten bei zunehmender Verformung und Verfestigung verständlich zu machen. Die hier gestellten Bedingungen werden von den Lenardphosphoren und den vielseitigen Ergebnissen ihrer mühevollen Untersuchung durch Lenard und seine Mitarbeiter in der denkbar vollkommensten Weise verwirklicht. Mit der nachfolgenden Verwertung dieser Ergebnisse für das Problem des Molekularbaues der Realkristalle und ihrer Festigkeitseigenschaften wird versucht, ein großes, bisher fast völlig abseits gestandenes Tatsachengebiet der übrigen Molekularphysik nutzbar zu machen. Die dabei erhaltenen Schlüsse ermöglichen einen näheren Ausbau der Lenardschen Phosphoreszenztheorie, welcher an geläufige molekulartheoretische Vorstellungen anschließt, jedoch erst in anderem Zusammenhange näher entwickelt werden soll.

1) Als experimentell prüfbare Folgerung ergibt sich hieraus u. a. die Unabhängigkeit der langwelligen Grenze des verfärbend wirksamen Spektralbereiches vom Ausmaß der Verformung und Verfestigung des (nichterholten) Kristalles. Sie kann möglicherweise schon durch den Umstand als bestätigt gelten, daß verformte *SrS*-Phosphore trotz ihres Metallzusatzes die gleiche langwellige Spektralgrenze aufweisen wie metallfreie *SrS*-Kristalle. Nach Lenard zeigen die verformten Sulfide bei mehrfacher Entfärbung durch Rotbestrahlung und Wiederfärbung blassere Farben; vielleicht ist es zulässig, diese anscheinende Verminderung der ausscheidbaren Metallatome mit der Zeit als eine Wirksamkeit der durch spontanen Abbau von Höchstspannungen gekennzeichneten Entfestigung des verformten Kristalles aufzufassen.

Ein Lenardphosphor besteht aus einer kristallisierten[1]) Grundsubstanz, welche durch atomdisperse Einlagerung von meist metallischem Fremdzusatz die Fähigkeit erhält, nach vorheriger „erregender" Bestrahlung im Dunkeln nachzuleuchten. Als Grundsubstanzen kommen z. B. die im Vorangehenden besprochenen lichtelektrisch leitenden Körper in Betracht, die Qualität des Nachleuchtens ist ausschließlich durch den gewählten Fremdzusatz bestimmt. Die Absorptionseigenschaften der Lenardphosphore stimmen bei lichtelektrisch leitenden Grundsubstanzen mit den bereits näher beschriebenen und gedeuteten Absorptionseigenschaften der letzteren überein, bis auf das Hinzukommen zumindest eines selektiven Maximums im langwelligen Gebiete lichtelektrischer Empfindlichkeit[2]), wobei die spektrale Lage des Maximums in noch wenig geklärter Weise von der Anwesenheit des gewählten Fremdzusatzes abhängt. Der vorauszusehende Einfluß der meist gitterfremden[3]) Atomeinlagerung im Sinne von „Abweichungen vom idealen Gitterbau" bestätigt sich durch ihre lichtelektrische Zusatzempfindlichkeit, welche die Grundannahme der Lenardschen Phosphoreszenztheorie ausmacht. Es fragt sich nun, inwieweit durch die atomdisperse

1) Daß der Kristallzustand für die Phosphoreszenzfähigkeit der hier behandelten Substanzen unerläßlich ist, haben — entgegen älterer Anschauung — Tiede, Schleede und ihre Mitarbeiter röntgenoptisch sichergestellt. Der Verfasser dankt Herrn Schleede das Manuskript einer ausgezeichneten zusammenfassenden Übersicht über diese Arbeiten, welche inzwischen erschienen ist: A. Schleede, Naturwissenschaften **14**, 586, 1926. Er kann Herrn Schleede jedoch in seiner Auffassung der „Druckzerstörung" nicht beipflichten, da sie mit den Beobachtungen von Lenard und Göggel (l. c.) über die Eigenschaften noch unverfärbter druckzerstörter Phosphore nicht vereinbar ist. — Die Bezeichnung „Lenardphosphor" wird hier ausschließlich den kristallisierten Phosphoren vorbehalten. Die von Tiede entdeckten Borsäurephosphore besitzen als Grundmaterial eine unterkühlte Flussigkeit und gehorchen merklich anderen Gesetzmäßigkeiten (R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **67**, 612, 1922), welche geradezu im Sinne einer Bestätigung der vorliegenden Auffassung von den Kristallphosphoren gedeutet werden können. Am wesentlichsten ist das Fehlen der „Druckzerstörung" und des sie aufhebenden Rekristallisationsvermögens der Lenardphosphore.

2) B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **2**, 181, 1920; **3**, 98, 1920; **5**, 176, 1921. Für den äußeren lichtelektrischen Effekt: K. Göggel, l. c.

3) A. Schleede, Zeitschr. f. Phys. **18**, 109, 1923, nimmt eine isomorphe Einlagerung der Fremdatome in das im übrigen ideal gedachte Kristallgitter an, was jedoch im allgemeinen schon durch die Wertigkeitsverhältnisse, bzw. durch die Unfähigkeit der Fremdatome, mit der Grundsubstanz Mischkristalle zu bilden, widerlegt wird. Die lichtelektrische Wirksamkeit der Fremdatome zeigt aber auch in jenen Fällen, wo dieser Einwand nicht zutrifft, daß der Einbau in ein sonst unverletztes Kristallgitter nicht vorwiegend in Betracht kommen kann, solange es sich um phosphoreszenzchemische Konzentrationen der Fremdatome handelt.

Einlagerung bereits vorhandene „Abweichungen“ benutzt oder neue geschaffen werden. Für ersteres sprechen bei hinreichend geringen Konzentrationen des Zusatzes sowohl Erfahrungen über Kristallisation aus verunreinigten Schmelzen als auch die thermischen Herstellungsbedingungen der Phosphore; die stets gefundene Kohäsionszunahme durch geringe Verunreinigung oder Legierung belegt unabhängig davon, daß eine nennenswerte Vermehrung der „Abweichungen vom idealen Gitterbau“ durch geringe Metallzusätze nicht in Betracht kommt[1]). Wird nun der nachleuchtende Lenardphosphor überelastisch beansprucht, so zeigt sich eine mit zunehmender Verformung und Verfestigung steigende Abnahme seines Phosphoreszenzvermögens, welche neben dem „Dauerleuchten“ auch den bei unmittelbarer Bestrahlung auftretenden „Momentanprozeß“ gleichmäßig herabsetzt[2]), bis der Phosphor infolge dieser „Druckzerstörung“[3]) schließlich völlig erlischt. Nach Lenard und Göggel verhält sich der „druckzerstörte“ Phosphor überdies auch in bezug auf seine äußere[4]) lichtelektrische Empfindlichkeit ganz gleichartig wie die bereits oben näher besprochene verformte reine Grundsubstanz; erst durch Rekristallisation können die Phosphoreigenschaften wieder zum Vorschein gebracht werden.

Die „Druckzerstörung“ des Phosphoreszenzvermögens zeigt ganz unmittelbar, daß die Gleitebenenbildung beim verformten Phosphor „durch“ jene „Abweichungen vom idealen Gitterbau“ hindurchgeht, welche mit Fremdmetallatomen besetzt sind, womit der Zusammenhang zwischen den „Abweichungen“ und dem Gleitmechanismus neuerlich bestätigt wird. Das Erlöschen der Phosphoreszenzfähigkeit legt ferner ebenso wie die schon früher besprochenen „Druckfarben“ von den Veränderungen Zeugnis ab, welche die in oder nahe den Gleitbahnen gelegenen Molekularbausteine mitmachen. Wie aus den feineren Gesetzmäßigkeiten des Lenardschen Phosphoreszenzmechanismus hervorgeht, dürfte die ungestörte Phosphorbetätigung mit einer nicht unerheblichen Raumbeanspruchung in der Nachbarschaft der Fremdmetallatome verbunden sein, wofür mehrere voneinander unabhängige Anhaltspunkte vorhanden sind[1]). Daraus wäre zu folgern, daß zumindest die mit Fremdatomen besetzten „Abweichungen vom idealen Gitterbau“ den Charakter von Hohlräumen[2]) besitzen sollten, deren Ausmaß durch den Gleitvorgang herabgesetzt wird, so daß ihre festigkeitsvermindernde Wirkung abnimmt und als Verfestigung in Erscheinung tritt. Damit ist auch die Berechtigung der zweiten eingangs ausgesprochenen Folgerung an Hand bisher ungenutzten Tatsachenmaterials in hohem Maße wahrscheinlich gemacht.

Wenn man die Leuchtfähigkeit von Phosphoren mit wachsendem Fremdmetallzusatz untereinander vergleicht, so zeigt sich, daß das Leuchten bei einer ganz bestimmten Konzentration, welche Lenard als die „normale“ bezeichnet, einen Höchstwert besitzt. Unter der plausiblen Annahme, daß dies dann zutrifft, wenn praktisch jede ausgesprochenere „Abweichung vom idealen Gitterbau“ ein einziges Fremdmetallatom enthält, ergibt sich, daß — nur wenig schwankend mit der Grundsubstanz und dem Metallzusatz — größenordnungsmäßig auf etwa 10000 merklich ideal angeordnete Kristallbausteine im Durchschnitt eine solche „Abweichung vom idealen Gitterbau“ zu zählen ist. Ein derartiges Aus-

1) Vgl. bezüglich quantitativ geringfügiger Fremdzusätze etwa die Änderung der Festigkeitseigenschaften von *Zn*-Einkristallen durch Legierung mit *Cd* nach P. Rosbaud und E. Schmid, Zeitschr. f. Phys. **32**, 197, 1925, oder den Einfluß einer schwachen Violettfärbung auf die Biegungsfestigkeit von Staßfurter Steinsalzprismen nach W. Ewald, Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 352, 1926. (Da bei Biegungsversuchen auf der Zugseite plastische Verformung und Verfestigung eintritt, wäre es denkbar daß die gegenüber ungefärbtem Steinsalz erhaltene, nur wenig gesteigerte Biegungsfestigkeit allein auf die verfestigungssteigernde Wirkung des *Na*-Gehaltes zurückzuführen und eine Zunahme der Zerreißfestigkeit gar nicht aufgetreten ist.)

2) Siehe H. Kuppenheim, l. c.

3) P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. **12**, 439, 1903.

4) Nach E. Rupp, Ann. d. Phys. **70**, 391, 1923, nimmt auch der innere, beim Hitzeaustreiben der Phosphore auftretende Leitfähigkeitseffekt mit zunehmender „Druckzerstörung“ ab, um schließlich, wie bei reiner Grundsubstanz, völlig auszubleiben

1) Z. B.: Dichtezunahme bei der „Druckzerstörung“, „Energieisolation“ der Phosphore, Gesetzmäßigkeiten der Phosphoremission. Vgl. hierzu vor allem P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. Heidelberg, Winter, 1918, ferner etwa die Diskussion zu dem Innsbrucker Vortrage von R. Tomaschek, Physik. Zeitschr. **25**, 643, 1924.

2) Dieser Schluß stützt sich wesentlich auf die Lenardsche Phosphoreszenztheorie und wird durch die im Danziger Vortrage besprochenen Erscheinungen der elektrolytischen Leitung und Selbstdiffusion in Kristallen gut gestützt. Er bleibt jedoch, wie der Verf. kürzlich gefunden hat, nicht mehr zwangläufig, sobald man sich zu gewissen Abänderungen der Lenardschen Zentrentheorie herbeiläßt, welche durch die vorliegende Grundauffassung nahegelegt werden. Die „Druckzerstörung“ des Phosphoreszenzvermögens kann dann in ähnlichem Sinne wie die Entstehung der „Druckfarbe“ gedeutet werden durch das Eintreten eines lokal gesteigerten molekularen Spannungszustandes, welcher sich auch auf das Fremdmetallatom erstreckt und die Rückkehr des durch die „Erregung“ lichtelektrisch abgetrennten Elektrons aus energetischen Stabilitätsgründen unmöglich macht. In diesem Falle genügt es, die „Abweichungen vom idealen Gitterbau“ als „Lockerstellen“ des Kristallbaues zu kennzeichnen, welche sich vom idealen Gitter im wesentlichen nur durch ein andersartiges Verhalten der Valenzelektronen unterscheiden und nicht unbedingt den Charakter eines Hohlraumes besitzen müssen. Die zugunsten einer solchen Auffassung in Betracht kommenden Umstände, wie auch die damit zusammenhängende neue Auffassung der „Energieisolation“ Lenardscher Phosphoreszenzzentren, soll demnächst an anderem Orte ausführlicher besprochen werden.

maß der „Abweichungen" erscheint so beträchtlich, daß die sonst naheliegendere Auffassung, diese „Abweichungen" als Kristallbaufehler zufälliger Herkunft gelten zu lassen, auch unabhängig von allen weiteren, an die Stabilitätseigenschaften der Verfestigung anknüpfenden Erwägungen, unwahrscheinlich wird. Damit ist aber auch zugunsten der dritten von den eingangs gezogenen allgemeinen Folgerungen ein gewichtiger neuer Anhaltspunkt beigebracht.

Nach dem allgemeinen Charakter der eingangs aus den Festigkeitseigenschaften erschlossenen Folgerungen steht zu erwarten, daß ähnliche Molekularerscheinungen, wie sie im Vorstehenden an lichtelektrisch leitenden und phosphoreszierenden Substanzen für diesen Gegenstand erschlossen und in bestätigendem Sinne gedeutet werden konnten, auch an beliebigen anderen kristallisierten Körpern auffindbar sein werden. In der Tat führen optische und lichtelektrische Ergebnisse zu der unzweifelhaften Erkenntnis, daß „Abweichungen vom idealen Gitterbau" von qualitativ gleicher Beschaffenheit und größenordnungsmäßig übereinstimmender Häufigkeit wie bei den vorgenannten Körpern auch bei den übrigen polar gebauten Salzen vorhanden sind[1]). An den homöopolaren Metallen liefert die nähere Auswertung der Verformungsabhängigkeit ihres elektrischen Widerstandes[2]) sowie ihrer magnetischen Eigenschaften[3]) ähnliche, wenn auch nicht so unmittelbar übersichtliche Ergebnisse[1]). Das oben gefundene Ausmaß der „Abweichungen vom idealen Gitterbau" läßt sich hier nicht nur wie bei den anderen bisher zugänglichen Substanzen auf Grund ihrer Festigkeitsdaten sowie ihrer Eigenschaften in sehr dünnen Schichten bestätigen[2]), sondern auch mit direkten ultramikroskopischen Befunden in Verbindung bringen[3]). Im Zusammenhang mit der Frage nach der Universalität dieser Größenordnung ist bemerkenswert, daß ein kubisch wachsender Kristallkeim bei Wachstumsbeginn stets eine überwiegende Anzahl von Oberflächenmolekülen besitzt, welche erst bei einer Gesamtzahl von 1000 bis 10000 Molekülen gegen die Zahl der Volumenmoleküle zurückzutreten beginnt, so daß eine energetisch bedingte Auszeichnung derartiger ideal aufgebauter Molekülkomplexe beim Kristallisationsvorgang in Betracht gezogen werden kann. Der erwähnte Umstand scheint auch für die Größe der einheitlichen, den Aufbau der flüssigen Kristalle zusammensetzenden Molekülkomplexe maßgebend zu sein, für welche Ornstein gerade etwa 10000 Elementarbausteine berechnet hat[4]). Schließlich kann noch hervorgehoben werden, daß die Molekülzahl in den Kristallkörnchen der kryptokristallinen „amorphen" Körper, soweit bisher bekannt, unterhalb dieser merkwürdigen Größenordnung verbleibt. —

Zusammenfassend kann als Ergebnis der vorliegenden Betrachtungen die Feststellung angesehen werden, daß am Molekularbau heteropolarer wie homöopolarer Realkristalle ein nicht unerheblicher Bruchteil (0,1 — 1 Promille) von Kristallbausteinen Anteil nimmt, deren äußere Elektronenanordnungen sich anders verhalten wie jene der in ideal gebauten Kristallgitterbereichen angeordneten, übrigen Bausteine. „Innere" licht-

1) Siehe das große, insbesondere von E. Goldstein, St. Meyer und K. Przibram, B. Gudden und R. Pohl, P. L. Bayley bearbeitete Gebiet der Kristallverfärbungen durch kurzwellige Bestrahlung, auf welches im Danziger Vortrag bereits oberflächlich eingegangen worden ist. Auf die Möglichkeit des Zusammenhanges der Verfärbungserscheinungen mit den „Gitterporen" hat seither auch K. Przibram, Wien. Anz. 1926, S. 28; Wien. Ber. **135** (IIa), 213, 1926 (Mitt. Ra-Inst. Nr. 188) hingewiesen. Ein entscheidender Nachweis dieses Zusammenhanges ergibt sich bei dem Vergleich der aus dem Brechungsindex (K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **78**, 35, 195, 1925; K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **81**, 637, 1926) folgenden lichtelektrischen Eigenschaften der idealen Kristallgitter mit den tatsächlich beobachteten (P. Lukirsky, N. Gudris und L. Kulikowa, Zeitschr. f. Phys. **37**, 308, 1926), wie noch an anderer Stelle mittels weiterer Belege näher ausgeführt werden wird. — Vgl. seither A. Smekal, Wien. Anz. 1926, Nr. 25.

2) Siehe vor allem W. Geiß und J. A. M. v. Liempt, Zeitschr. f. Metallk. **18**, 216, 1926. Der höchst beachtenswerte Versuch dieser Forscher, eine wesentliche Beeinflussung der Valenzelektronen durch die Kaltbearbeitung wahrscheinlich zu machen, besitzt mit den vorliegenden Ausführungen, welche den konkreten Nachweis solcher Beeinflussungen an Einzelatomen erbracht haben („Druckfarbe", „Druckzerstörung" des Phosphoreszenzvermögens), mancherlei Berührungspunkte.

3) Man vgl. hierzu vor allem die grundlegenden Feststellungen von W. Gerlach, Zeitschr. f. Phys. **38**, 828, 1926; **39**, 327, 1926, über die magnetischen Eigenschaften verformter Eiseneinkristalle, zu deren Verständnis die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften „druckzerstörter" Lenard-Phosphore bei E. Rupp, Ann. d. Phys. **78**, 505, 1925, im Zusammenhang mit dem oben über die Lenard-Phosphore Gesagten einen wichtigen Zugang bildet. Auf einen nahen Zusammenhang gewisser magnetischer Eigenschaften mit dem Realbau der Kristalle weisen auch die Unterschiede in dem magnetischen Verhalten von Magnetiten verschiedener Herstellungsart hin, welche O. Baudisch und L. A. Welo, z. B. Naturwissenschaften **14**, 1005, 1926, gefunden haben, doch dürfte es sich hier vorwiegend um solche Ursachen handeln, wie sie im Vorstehenden als „Baufehler" der Kristalle aufgefaßt worden wären.

1) Auch dies, sowie die in früheren Publikationen bereits aufgeworfene Frage nach dem Zusammenhang zwischen den „Abweichungen vom idealen Gitterbau" und der metallischen Stromleitung an sich (ferner der kristallinen Wärmeleitung), kann erst an anderer Stelle eingehender behandelt werden.

2) A. Smekal, Wien. Anz. 1925, S. 191.

3) Siehe die bereits im Danziger Vortrag genannten Beobachtungen an kristallinen Silberniederschlägen von I. Estermann, Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, 403, 1923, ferner die älteren Untersuchungen von L. Hamburger, Kolloid-Zeitschr. **23**, 177, 1918 an *Au*, *Ag*, *Cu*, *Mg*, *Zn*, *Cd*.

4) L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924; W. Kast, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **7**, 22, 1926.

elektrische Empfindlichkeit und Stromleitung, Phosphoreszenz und Verfärbbarkeit der heteropolaren Salze sind mit dem Vorhandensein solcher „Abweichungen vom idealen Gitterbau“ ursächlich verknüpft. Vor allem aber sind die geringen „technischen“ Festigkeitsziffern und die Fähigkeit der verformten Realkristalle zur Gleitebenenbildung auf diese anscheinend konstitutionell bedingten „Abweichungen“ zurückzuführen. Die mit der Verformung einhergehenden Verfestigungserscheinungen lassen sich mit dem Zurückbleiben direkt nachweisbarer molekularer Spannungen innerhalb der von den Gleitbahnen durchsetzten „Abweichungen“ in Verbindung bringen, Spannungen, deren Höchstwerte größenordnungsmäßig an die „molekulare“ Elastizitätsgrenze des exakt-idealen Kristallgitters heranreichen.

Wien, Universität, II. Phys. Inst., November 1926.

Hugo Stintzing (Gießen), Die Fehlerquellen der quantitativen chemischen Analyse durch Röntgenemissionsspektra. (Mit Tafel VI.)

I. Aufgabe.

Die Einfachheit der Röntgenspektren erweckte gewissermaßen spontan den Wunsch, mit ihrer Hilfe eine chemische Analyse durchzuführen. Wie verlockend wäre es, mit einer einzigen Momentaufnahme schwarz auf weiß und frei von den Fehlern der analytischen Trennungsmethoden das Resultat von Analysen auf dem Schreibtisch zu haben. Für die qualitative Analyse ist man diesem Ziel bereits beträchtlich nahegerückt, indem man durch etwa drei einstündige Aufnahmen ein vollständiges Bild der Zusammensetzung erhalten kann. Wesentlich weiter ist die quantitative Methode vom Ziele entfernt. Bisher wurden nur Einzelaufgaben gelöst und es waren noch grundsätzliche Fehler und Schwierigkeiten zu überwinden, um überhaupt zuverlässige quantitative Beziehungen zwischen Gewichtsmenge der Analysensubstanzen und den photographisch erhaltenen Intensitäten der zugehörigen Linien zu bekommen. Die Beseitigung dieser Schwierigkeiten sei zunächst an der Hand der historischen Entwicklung verfolgt.

II. Historisches.

Nach den Entdeckungen Röntgens und v. Laues muß als der eigentliche Begründer der chemischen Röntgenanalyse Moseley gelten, nach dessen Tode im Weltkrieg Siegbahn und seine Mitarbeiter in den Jahren 1916/22 die Auffindung und Ausmessung der verschiedenen Röntgenserien durchführten. Von letzteren stammt auch die erste ausgesprochene Methode zur vollständigen qualitativen Analyse (1). Ehe an eine quantitative Methode zu denken war, mußten die Beziehungen zwischen Röntgenintensität und photographischer Platte geklärt werden. Dies geschah durch Glocker und Traub (2), die die Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen, sowie Bouwers (3), der das Schwärzungsgesetz aufstellte. Inzwischen hatte als erster Hadding 1922 (4) den Versuch einer quantitativen Erzanalyse gemacht, wobei er jedoch keine zuverlässigen Beziehungen erhielt. Im Anfang des Jahres 1923 zeigte Coster (5), im Anschluß an die Entdeckung des Hafniums, daß man durch Zusatz von wechselnden Mengen eines Vergleichsstoffes eine brauchbare quantitative Analyse erhält. Gleichzeitig (April 1923) verallgemeinerte der Vortragende (6) den gleichen Gedanken, bestimmte jedoch die Menge statt durch Photometrierung empirisch durch Zählung hintereinanderliegender photographischer Schichten, auf denen ein Eindruck der betreffenden Linien zu erkennen war. Die zu untersuchende Substanz wurde zur Vermeidung der Verdampfung in eine Trägersubstanz eingebettet, und zwar in so hoher Verdünnung, daß eine gegenseitige Beeinflussung vermieden wurde. Schon damals wurde von ihm darauf hingewiesen, daß für die wissenschaftliche Durchbildung der Methode die Zählung der entwickelten Silberkörner und zu diesem Zweck eine Verbesserung des photographischen Materials erforderlich sei. Im darauffolgenden Jahre erkannte Günther (7) den nachteiligen Einfluß, den die Schwächung der Emissionslinien einzelner Bestandteile durch selektive Absorption anderer Bestandteile der Analysensubstanz ausüben kann. Er bildete sodann mit Wilcke (8) die Kornzählmethode im Anschluß an die Erkenntnis Eggerts und Noddacks (9) aus, daß Proportionalität zwischen Lichtenergie und der Zahl der entwickelten Körner nur im Bereich geringer Schwärzungen gültig ist. Glocker und Frohnmayer (10) bezeichneten unter anderem als die unvermeidlichen Fehler der Methode die soeben genannte Anregungsbeeinflussung und die Verdampfung, weshalb sie die Emissionsmethode überhaupt verwarfen. Günther und Stranski (11), sowie Günther und Wilcke (12) zeigten nun, daß der Beeinflussungseffekt durch Einbetten in eine Trägersubstanz vermindert werden konnte, während der Vortragende heute eine weitere Methode zur Beseitigung der Irrtümer, welche durch ungleichmäßige Verdampfung auftreten, darlegen wird.

Was die apparative Entwicklung anlangt, so arbeitete bereits Moseley wegen der Luftabsorption mit einem Vakuum-Spektrographen.

Siegbahn (1) und (21) schuf in der Folgezeit sowohl Spektrographen für die Drehkristallmethode mit hoher Dispersion und Meßgenauigkeit, als auch einen Typ brauchbarer metallischer Glühkathodenröhren, während Hadding (13) das Vorbild für den heute wohl am meisten eingeführten Ionenröhren-Typ konstruierte.

Auf der Naturforscherversammlung 1922 beschrieb der Vortragende (14) einen Hochvakuum-Spektrographen, welcher die meisten derjenigen Einrichtungen bereits enthielt, die in der Folgezeit von anderer Seite als notwendig bzw. erwünscht erkannt wurden: Einrichtung für Dreh- und Festkristallmethode, Bewegung des Kristalls mit gleichförmiger Umlaufsgeschwindigkeit von außen, hohe Dispersion zur Vermeidung von Koinzidenzen beim Auswerten der Spektrogramme, Arbeiten ohne Röntgenfenster mit Hochvakuum in Röhre und Spektrograph. Ein Jahr darauf veröffentlichte er seine analytische Röntgenröhre (15), deren Weiterbildung in diesem Vortrag beschrieben werden soll. Die in den folgenden Jahren gebrachten Konstruktionen von Günther und Stranski (16) und (11) bewegten sich in der gleichen Richtung.

Der Stand der Ergebnisse vor der heutigen Tagung war folgender: In einzelnen Fällen gelang es, den quantitativen Röntgennachweis mit dem analytischen Befund in Einklang zu bringen. In allen Fällen wurden dem Analysenstoff Vergleichsstoffe bestimmter Menge zugesetzt, die im periodischen System dem Analysenstoff relativ benachbart sind. Soweit nicht Anregungsbeeinflussung eintrat, wurde Proportionalität zwischen Linienintensität und Substanzmenge gefunden. Mit größerer Sicherheit tritt letzteres bei Verwendung einer Trägersubstanz ein. Die Intensität wurde durch Abzählung der Schichten, Photometrierung oder durch Silberkornzählung gemessen. Letztere Methode kann natürlich für die praktische Verwendung nicht in Frage kommen. Es wurden aber auch erhebliche Fehlresultate erzielt, wie Hadding (4), Glocker (10) und Goldschmidt (17) gezeigt haben. Und auch die Nachweise von Spuren der neuen Elemente Nr. 43, Nr. 61, Nr. 75 sowie Nr. 93 konnten zum mindesten von gewissen Seiten nicht reproduziert werden (18), (33), (34). Man konnte also bisher von einer quantitativen Methode nur mit Vorbehalt sprechen.

Bezüglich der Grenze der Methode ist beachtenswert die Erweiterung der Kristallmethode bis herab zu Kohlenstoff als Emissionskörper durch Dauvillier (19) bei einer Wellenlänge von 45,3 Å für die CK_{α}-Linie.

Ungenügend geklärt waren bis heute die Intensitäten der Linien und die photographische Grundlage. Dieses zeigt auch die Zusammenstellung unseres derzeitigen Wissens von Dorgelo (31), aus der man z. B. ersieht, daß man über die Intensitäten der Röntgenlinien verschiedener Stoffe noch wenig weiß.

Wenn auch die Proportionalität zwischen absorbierter Energie und Silberkornzahl im Gebiet der Wellenlängen zwischen 365 und 436 $\mu\mu$ (9) und im Gebiet der Röntgenstrahlen die Kornzählmethode für Schwärzungswerte von 0,08 bis 0,27 (12) als gültig erkannt ist, wenn ferner auch die Absorptionswerte für eine Röntgenemulsion zwischen 900 und 1700 X. E. bestimmt wurden, die Beziehungen zwischen Intensität der Linien (bolometrisch oder iontometrisch gemessen) einerseits und photographischer Platte andrerseits teilweise bekannt sind, so sind die Intensitätsbeeinflussungen der Stoffe untereinander und die ungenügende Kenntnis der unbeeinflußten Einzelintensitäten bisher ein gewisses Hindernis für eine einfache allgemeine Methode. Auch dürfte die wechselnde Beschaffenheit des Filmmaterials einen Einfluß auf die Ergebnisse ausüben.

Es wird daher zunächst nichts anderes übrig bleiben, als empirisch Element für Element die Methode zu erproben, wie dies der Vortragende (6) von Anfang an für erforderlich gehalten hat, und wie dies auch Coster und Nishina (20) wegen des Einflusses der chemischen Bindung tun. Davon unabhängig lassen sich aber heute schon grundsätzliche Verbesserungsvorschläge machen.

III. Beseitigung grundsätzlicher Fehlerquellen.

a) Anregungsbeeinflussung.

Da dieser Effekt von Günther und seinen Mitarbeitern erkannt und bearbeitet worden ist, möge auf die diesbezügliche Literatur hier nur nochmals verwiesen werden (7), (11), (12). Es ist zu hoffen, daß es gelingen wird, durch die Einbettungsmethode diesen Fehler zu beheben, so daß hier klare Verhältnisse geschaffen werden.

b) Verdampfung.

Die Methode der Erneuerung der Oberfläche des Analysenstoffes.

(gemeinsam mit Heinz Fuchs bearbeitet).

1. Form und Bewegung des Analysenkörpers.

Vortragender hatte schon durch die Einbettungsmethode einen Weg beschritten, die Erwärmung durch Wärmeableitung zu vermindern, und die Verdampfung durch den mechanischen Einschluß und den Zusatz von Bindemitteln herabzusetzen. Da dies nicht in allen Fällen zum Erfolg führte, wurde nunmehr eine radikalere Lösung gesucht: Man setzt voraus,



daß verschiedene Verdampfung der verschiedenen Elemente und Verbindungen in der Analysensubstanz stattfindet, wodurch sich deren Zusammensetzung ändert. Aber man sorgt dafür, daß die von den Elektronen getroffene Oberfläche der Analysensubstanz während der Bestrahlung innerhalb des Vakuums der Röhre erneuert wird, wodurch konstante Verhältnisse der Intensität geschaffen werden.

Die Erneuerung der Oberfläche kann leicht bewirkt werden, wenn das Einbettungsmaterial zusammen mit Analysen- und Vergleichsstoffen zunächst zu einem Pulver gemengt und dann mit Hilfe eines Bindemittels zu einer leicht backenden Pastille gepreßt wird, die sich leicht abschaben läßt.

Aus den oben erwähnten Gründen muß das Einbettungsmaterial (Trägerstoff) etwa folgende Eigenschaften besitzen: gute elektrische und Wärmeleitfähigheit bzw. große Wärmekapazität zur Verminderung der Erhitzung der Analysensubstanz, keine oder geringe Absorption für die von der Analysensubstanz ausgehenden Eigenstrahlungen. Ferner darf es selbst die Eigenstrahlung des Analysenmaterials nicht anregen. Auf alle Fälle wird man es in solchem Überschuß und die anderen Stoffe in so feiner Zerteilung verwenden, daß jedes Atom oder Molekül (wenigstens statistisch gerechnet) isoliert in ihm eingelagert ist. Ferner soll es gegebenenfalls auch geeignet sein, die zu untersuchenden Stoffe etwa durch Adsorption oder Absorption festzuhalten und so vor der Verdampfung zu schützen. Unter Umständen kann ein Bestandteil des Analysenmaterials selber als Trägerstoff dienen. (Gesteinsanalyse u. a.).

Als Material haben sich Graphit (6) und SiO_2 (12) praktisch bewährt, doch wird die Zahl der geeigneten Stoffe bedeutend größer sein. So sind Versuche mit aktiver Kohle, Tonerde und anderen Adsorbentien im Gange. Jedenfalls werden es immer Stoffe aus Elementen mit niedrigem Atomgewicht sein. Analysen- und Vergleichsstoffe werden nach gründlicher Vermengung evtl. nach Eindampfen aus Lösung als Pulver mit einem Bindemittel, insbesondere Wasserglas, angerührt und mit Hilfe einer Pastillenpresse im Trockenofen zu einem Stabe geformt, welchen wir als Analysenkörper bezeichnen wollen. Als Beispiel für die Zusammensetzung sei angeführt: Analysenstoffe 2 und 3 Proz., Vergleichsstoffe 1, 2 und 4 Proz., Trägerstoff und Bindemittel 88 Proz. Die Herstellung eines solchen Analysenkörpers zeigen die Fig. 1 u. 2.

Es muß natürlich Sorge getragen werden, daß die Elektronen nur auf diesen Analysenkörper treffen, welcher zwecks Erneuerung seiner Oberfläche in einer geeigneten Metallhülse

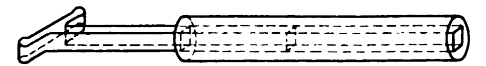


Fig. 1. Pastillenpresse (Façon-Messing).

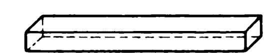


Fig. 2. Analysenkörper, gepreßt.

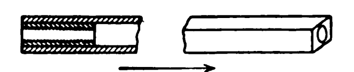


Fig. 3. Schubkörper mit eingelötetem Muttergewinde.

gekühlt und gleichzeitig gedreht und vorgeschoben werden muß. Diese zweifache Bewegung wird dadurch bewirkt, daß ein Vorschubkörper (Fig. 3) mit Muttergewinde, der denselben Querschnitt wie der Analysenkörper hat, mit Hilfe des Drehkörpers (Fig. 4) auf der Innenspindel (Fig. 5) sich bewegt. Drehen sich Drehkörper

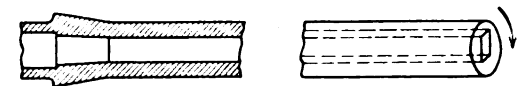


Fig. 4. Drehkörper mit Vierkantführung.

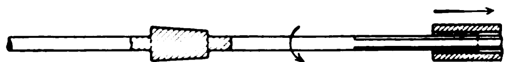


Fig. 5. Vorschub-Innen-Spindel mit Konus.

und Innenspindel mit verschiedener Geschwindigkeit, so wird der Vorschubkörper und mit ihm der Analysenkörper unter gleichzeitiger Drehung um die Längsachse vorgeschoben.

Die bisher beschriebenen Teile der Einrichtung werden als Ganzes durch den Konus des Drehkörpers als herausnehmbarer Teil (Fig. 6) in einen

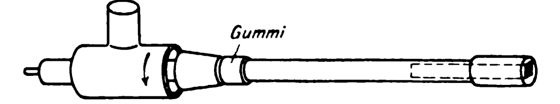


Fig. 6. Herausnehmbarer Teil der Dreh-Anode.

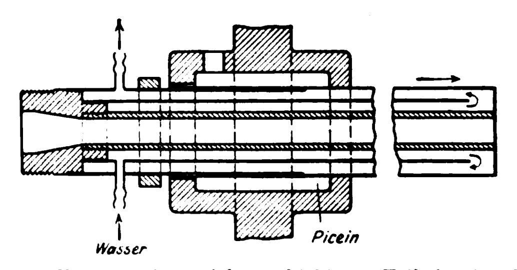


Fig. 7. Festsitzender, axial-verschiebbarer Teil der Anode.

festsitzenden Teil (Fig. 7) der Anode geschoben. Letzterer selber ist unter Picein gedichtet axial ver-



schiebbar zwecks Abstandsänderung. Als Vakuumdichtung dient eine Außenhülse, gefüllt mit Vakuumfett (Fig. 8). Drehen sich nun die Innen-

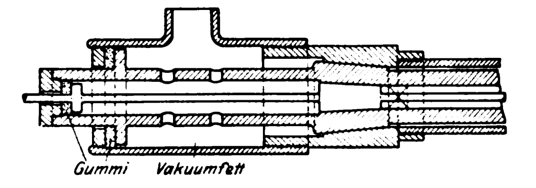


Fig. 8. Führung und Dichtung des Drehkörpers.

teile mit verschiedener Geschwindigkeit, so trifft der vorgeschobene Analysenkörper am inneren Ende der Anode auf eine Kappe aus isolierendem Material, welche durch zwei scharfe Schneiden die Oberfläche jeweils abschabt (Fig. 9 u. 10). Durch

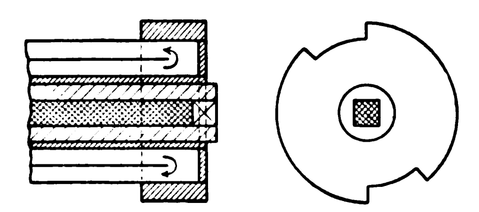


Fig. 9. Anodenkopf mit Bajonett-Ring.

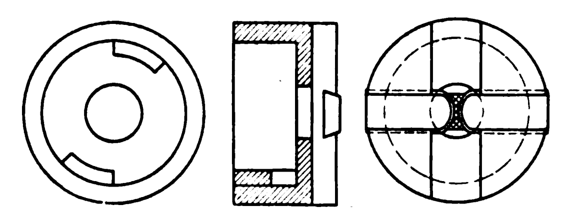


Fig. 10. Isolierkappe mit Schiebern.

dieses Schaben werden gleichzeitig Zerstäubungsprodukte von der Kathode (Wolfram usw.) beseitigt, welche die Analyse stören. Je nach der Verdampfungsgeschwindigkeit des Analysen-

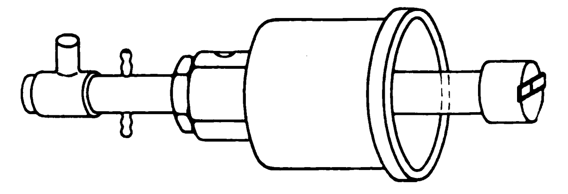


Fig. 11. Gesamt-Anode mit Schliffglocke.

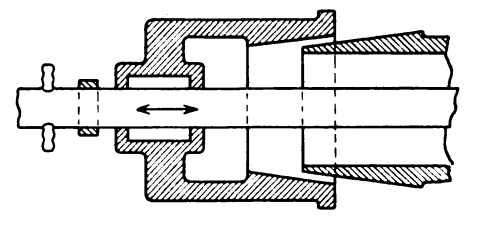


Fig. 12. Befestigung der Anode am Schliff der Röhre.

materials wird die Differenzgeschwindigkeit der beiden Umdrehungen geregelt. Während die Fig. 11 und 12 Anodenschliff und Befestigung der Anode an der Röhre darstellen, ist in Fig. 13 der Antrieb der beiden ineinandergelagerten Drehkörperachsen gezeichnet. Diesem Zweck dienen zwei kleine Spindelstöcke, wie sie

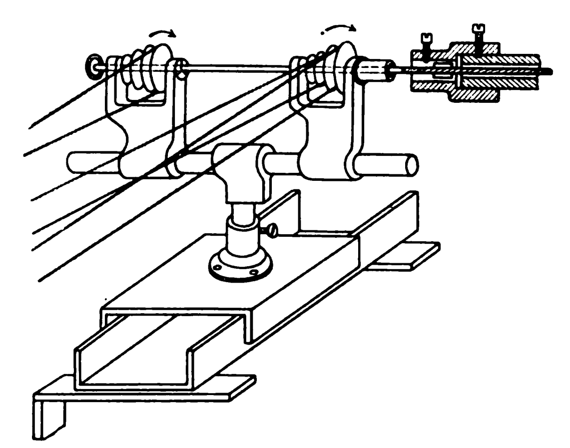


Fig. 13. Antrieb-Mechanismus für Innen- und Außen-Teile mit verschiedener Geschwindigkeit.

für Uhrmacherzwecke üblich sind, auf einer gemeinsamen Wange. Die Wange selbst befindet sich auf einem nach zwei Koordinaten verschiebbaren Reiter, das Ganze ist auf einer U-Schiene gelagert. Da auch eine Neigung der Wange möglich ist, kann die Achse der beiden Spindelstöcke genau in die Verlängerung der Anodenachse einjustiert werden. Dies ist eine Vorbedingung für den vakuumdichten Abschluß der sich drehenden Konusse. Es kommt nun nur noch darauf an, einen sicheren Antrieb der beiden Spindelrädchen mit den gewollten verschiedenen Geschwindigkeiten zu erreichen. Besser als mit Riemenantrieb wird dies mit Kettenantrieb bewirkt.

2. Röntgenröhre.

Die Röntgenröhre wurde aus im Handel befindlichen Teilen zusammengesetzt und zwar aus Fittings (Schmiedeeisen), wie sie in der Dampftechnik Verwendung finden. Dies hat außer dem Vorteil der Wohlfeilheit und sofortigen Beziehbarkeit des vollkommen vakuumdichten Materials, den Zweck, lauter laufende Drehkörper zu verwenden, so daß alle Ansätze an der Röntgenröhre ebenfalls streng laufend passen. Fig. 14, 15 zeigen die Ausgangsteile und den zusammengeschweißten Röhrenkörper. Vor dem Zusammenschweißen mußten die Schliffe dadurch hergestellt werden, daß man auf die Rohrstücke Ringe aufschweißte, von denen dann Schliffe abgedreht wurden. Der Mittelteil der

Röhre ist ein Kreuzstück von 3, 3, 3, 2 engl. Zoll Gasgewinde.

Die Kathode mußte nun natürlich mittels eines Isolators zugeführt werden, welcher die Spannung von 150 K.V. und einen Strom von 150 Milliamp. sowie einen Glühstrom von etwa

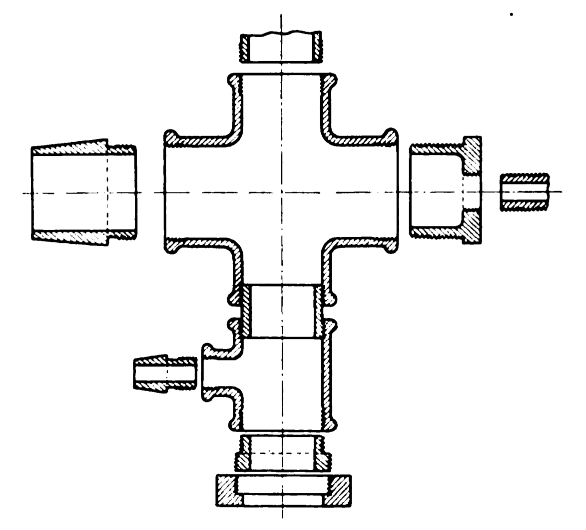


Fig. 14. Analytische Röntgen-Röhre. Einzel-Teile (Normal-Fittings.)

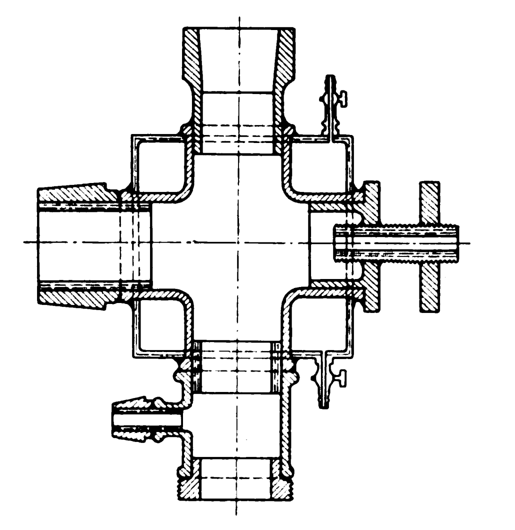


Fig. 15. Verschweißter Röhren-Körper mit Wassermantel.

20 Amp., womöglich ohne Kühleinrichtung, aushalten sollte. Gleichzeitig sollte er einfach und billig sein. Es wurde daher an Stelle der vielfach üblichen Porzellanisolatoren die in der Fig. 16 gezeichnete Glasglocke verwandt, welche mittels Schliffes Picein-gedichtet auf den Eisenschliff aufgesetzt wird. Dieser Schliff muß ein Innenschliff sein, weil ein Außenschliff die darüber greifende Glasglocke beim Evakuieren leicht auseinandersprengt, selbst wenn diese, wie es hier der Fall ist, eine Dicke von 5—10 mm besitzt. Die in Fig. 16 gezeichnete Form der mit einem engeren Schliff einsetzbaren Kathodenzuführung hat sich für die genannte Beanspruchung ohne jede Kühlung bewährt. Es ist nur notwendig, je zwei Platindurchführungen von 0,5 mm Durchmesser einzuschmelzen und die Weiterführung des Stromes, sowie die Abführung der Wärme durch je einen Kupferdraht von 1—2 mm Dicke zu bewirken. An den unteren Enden der Kupferdrähte ist eine käufliche kleine Porzellansteckdose angebracht, in diese steckt man eine gleiche Steckdose mit

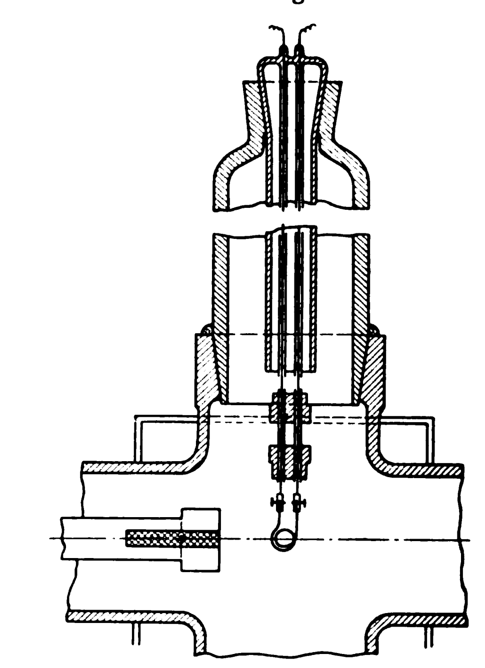


Fig. 16. Kathoden-Isolator und Einsatz (90° gedreht gezeichnet).

Steckstiften, welche auf ihrer unteren Seite mit zwei Befestigungsklemmen für die Glühspirale versehen sind. Diese Klemmen werden erfahrungsgemäß am besten wie die für die Laubsägeblätter üblichen konstruiert. Die Glühspirale wird mit Hilfe einer Einrichtung, wie sie bereits Stenström (21) beschrieben hat, aus 0,4 mm starkem und etwa 30 cm langem Wolframdraht gewickelt. Beim Aufwickeln zieht man den Draht durch eine Spiritusflamme, das Glühen in der Einrichtung kann unbeschadet im Gebläse stattfinden, die Abkühlung im Exsikkator. Die obere Stromzuführung wird unter Öl gesetzt, wodurch Sprünge in der Zuführung verhindert werden; der Glühstrom übersteigt mitunter 10 Amp.

Fig. 17 zeigt die Röhre betriebsfertig an den Spektrographen angeschraubt. Der Spektrograph ist der vom Vortragenden (14) früher beschriebene Hochvakuum-Spektrograph, der mit seinen sämtlichen Einrichtungen sich im Laufe

der Jahre bestens bewährt hat. Der Motor (1/4 PS.) für die Dreheinrichtung des Kristalls wird gleichzeitig auch für die Dreheinrichtung der Anode benutzt. Es sei noch bemerkt, daß es natürlich vorteilhaft ist, die isolierte Kathode vertikal aufzubauen, weil dadurch Gefährdung durch Hochspannung nahezu ausgeschlossen ist; Erdung an der Anode (Fig. 17) im Anschluß

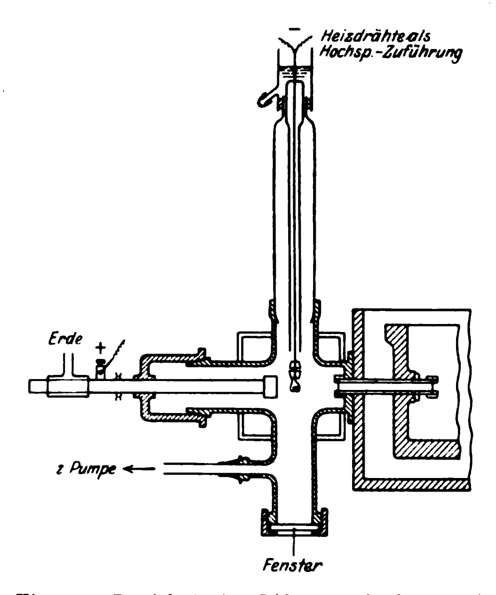


Fig. 17. Betriebsfertige Röhre am Spektrographen.

an die Wasserkühlung. Bleischutzmaßnahmen sind hier nicht erwähnt, aber dringend erforderlich.

3. Die Hochvakuumanlage.

Nicht nur die Anbringung der Drehanode und die erleichterte Isolation der Glühkathode lassen es erwünscht erscheinen, einen großen Durchmesser der Röntgenröhre zu haben. Es ist auch erwünscht, von unten her mittels Spiegels durch ein Fenster einen Einblick in die Röhre zu haben. Außerdem kann dieses aus 5 mm starkem Glas bestehende Fenster leicht abgeschraubt werden, so daß man in das Innere der Röhre hineingreifen kann, z. B. um das abgeschabte Analysenmaterial aus einem geeigneten Auffangbehälter zu entnehmen oder sonstige Manipulationen vorzunehmen. Das dadurch bedingte große Volumen der Röhre ist aber kein Nachteil. Gestatten es doch die heutigen Hochvakuumpumpen (22), (23) auch derartige Räume ohne Zeitverlust zu evakuieren, zumal wenn man in der Lage ist, die Metallteile der Röhre, die hier zu einem Ganzen zusammengeschweißt sind, stark auszuglühen.

Fig. 18 zeigt die Ansicht der gesamten Vakuumanlage. Bemerkenswert sind insbesondere die weiten Rohrleitungen nicht unter 15 mm Durchmesser und große Hähne mit 10 mm Bohrung, sowie die Meßinstrumente. Bedingen erstere die Möglichkeit, die hohe Sauggeschwindigkeit einer großen Pfeifferschen Ölpumpe (24) in Verbindung mit der Quecksilberdampfpumpe des Vortragenden (22) voll auszunutzen, so ist die Anbringung von Meßinstrumenten und Hähnen eine außerordent-

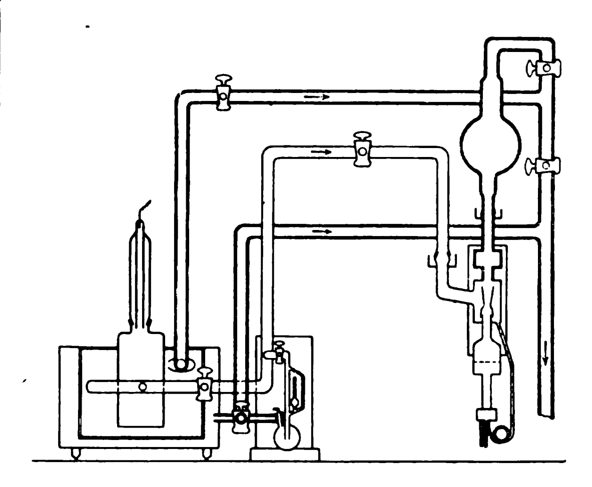


Fig. 18. Hochvakuum-Anlage: Ansicht.

liche Erleichterung zur Prüfung auf Dichtigkeit und zur Verfolgung des Vakuums während des Betriebes (25). Allerdings müssen die Hähne bestens geschliffen sein. Dann aber kann man sie mit Fett einsetzen und statt mit dem gefürchteten Quecksilber[1]) mit Vakuumöl abdichten. Bei Verwendung zähen Gummifetts nach den Vorschriften von Rother (26) halten die Hähne monatelang ohne Erneuerung des Fettes und Öles. Auch verhindern sie keineswegs die Erreichung eines Vakuums weit unter 10^{-6}. Ein solches Vakuum ist nun aber keineswegs erforderlich, bei Anwesenheit der Analysenpastille fast nie zu erreichen. Deswegen bedient sich Vortragender der kombinierten Elektronen- und Ionen-Entladung in der Röhre (15), (27). Das Brennen der Glühkathode erleichtert den Betrieb auch dann, wenn keine vorzugsweise Elektronenentladung stattfindet. Nebenbei ist es sehr erwünscht, in der Glühkathode eine zentrale Beleuchtung zur Beobachtung des Schabevorganges in der Röhre zu haben.

Bemerkt sei noch, daß ein Vorratsballon von etwa 20 Litern im Vorvakuum das Ab-

1) Trotz jahrelangen Umganges haben Vortragender und seine Mitarbeiter niemals schädliche Wirkungen des Quecksilbers erfahren, was wohl auf individuelle Anlage oder gute Lüftung zurückzuführen ist.

stellen der Ölpumpe je nach den Verhältnissen für kürzere oder längere Zeit gestattet.

4. Hochspannungsanlage.

Leider war Vortragender bis vor wenigen Wochen nicht in der Lage, die im Vorhergehenden beschriebenen Einrichtungen für die Forschungen selbst zu verwenden, da ihm eine geeignete Hochspannungsanlage noch nicht zur Verfügung stand. Dennoch kann aus den Vorversuchen und den ersten Aufnahmen mit der nun zu besprechenden neuen Anlage das Ergebnis gezogen werden, daß die mechanischen und vakuumtechnischen Anlagen den Anforderungen für die quantitative Analyse mit Hilfe des Drehanodenverfahrens in vollem Umfange genügen. Daher werden sie natürlich auch für alle anderen Anforderungen ausreichen.

Infolge der Verdünnung des Analysenmaterials im Analysenkörper wird entsprechend die Linienintensität herabgesetzt. Ist die Verdünnung wie gewöhnlich räumlich berechnet, so ist die Intensitätsabnahme nach der entsprechenden Fläche anzunehmen. Ferner ist auf große Dispersion des Spektrographen nach allseitiger Erfahrung größter Wert zu legen. Vortragender behielt daher den ursprünglichen großen Durchmesser des Spektrographen von 30 cm bei. Leider konnte er aus äußeren Gründen die Röntgenröhre nicht so nahe an den Spalt des Spektrographen heranbringen, wie es erwünscht wäre. Aber auch ohne dies war nach dem Vorausgehenden eine hohe Röhrenstromstärke unbedingtes Erfordernis. Außerdem aber hält Vortragender zur Vermeidung von Irrtümern die Möglichkeit zur Anregung der K-Serien sämtlicher Elemente ebenfalls für eine Notwendigkeit. Da die Anregungsspannung des Urans bei 115 K.V. liegt, mußte die Röhrenspannung erheblich höher sein. Diese Forderung sollte Gemeingut aller Röntgenspektroskopiker sein. Dies erhöht allerdings die Kosten der Anlage beträchtlich. Zu um so höherem Danke ist Vortragender der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Giessener Hochschulgesellschaft sowie dem hessischen Staate verpflichtet, daß sie die Mittel für die Beschaffung einer Hochspannunganlage so hoher Anforderungen und Kosten bewilligt haben. Die Erfahrungen mit dieser Anlage, die erst seit einigen Wochen betriebsfertig ist und an welcher noch verschiedene Verbesserungen anzubringen waren, um sie voll auszunutzen, ohne einzelne Teile zu gefährden, sind noch nicht hinreichend, um eine eingehende Beschreibung zu rechtfertigen. Doch sei in einer schematischen Zeichnung, Fig. 19, ihr Aufbau gezeigt sowie einige Zahlenangaben über ihre Leistungen angeschlossen (Tab. I).

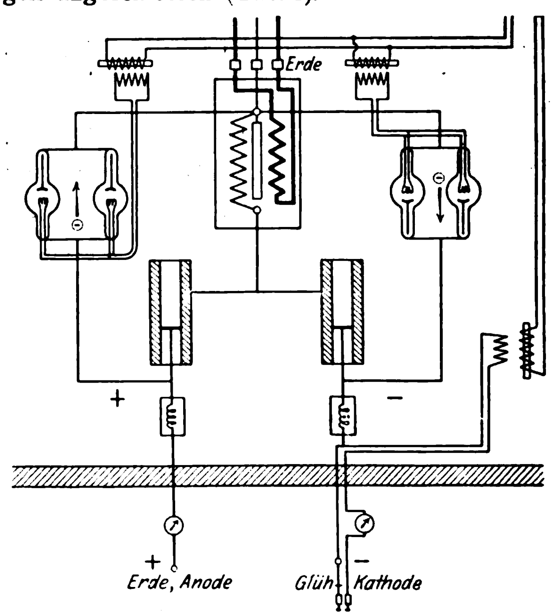


Fig. 19. Hochspannungs-Anlage. Schema für Gleichrichtung und einseitige Erdung.

Tab. I. Leistung der Hochspannungsanlage.

Gegenstand	Normal	Maximal	Einheit
Spannung	130	155	Kilo-Volt
R. Röhren-Strom . .	30	120	Milli-Amp.
R. R. Heiz-Strom . .	10	20	Ampère
Ventil-R. H. Str. . .	7	8	"
Spg.-Schwankung .	± 5	± 20	Proz.
2 Kondensatoren . .	à 42000		Centimeter
Einanker-Umformer	50 Per.	440/340	Volt =/∼
dgl. Leistung	7,5		K.V.A.

Einige Einzelheiten über die Herkunft der verwendeten Apparate und Materialien mögen hier folgen.

Vakuum. Eine größere sog. Kammer-Ölpumpe und Quecksilberdampfpumpe des Vortragenden hergestellt von der Firma Pfeiffer, Wetzlar. Vorvakuummeter nach Reiff und Hochvakuummeter nach Wohl, ebenfalls von Pfeiffer-Wetzlar. Vorratsglasballons von 20 Liter Inhalt lieferte die Firma Gundelach in Gehlberg entgegenkommenderweise, große Hähne von 10 mm Bohrung Glasfirmen in Frauenwalde i. Thür.

Hochspannung. Die von der Notgemeinschaft überlassene Anlage wurde von Siemens und Halske (jetzt Siemens-Reiniger-Veifa) hergestellt. Leider konnte die Firma den Wunsch auf Herstellung von Ventilröhren für einen Dauerstrom für mehr als 75 Milliampère pro Röhre nicht erfüllen. Vortragender hofft jedoch, die Ventilröhrenfrage auf Grund einer eignen Patentanmeldung (35) in einer für Wissenschaft

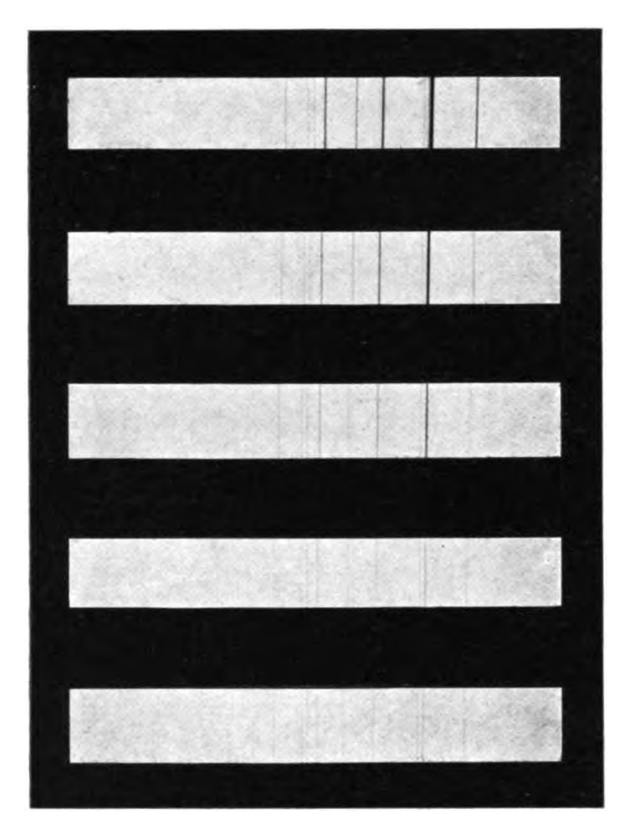


Abb. 1.

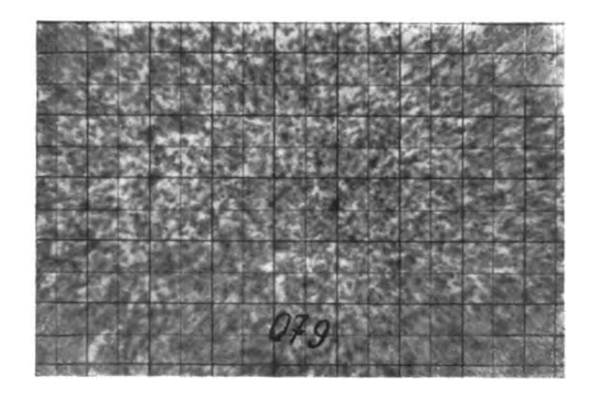


Abb. 2.

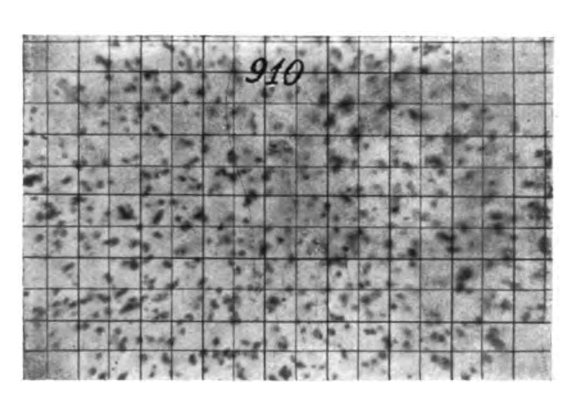


Abb. 3.

Hugo Stintzing,
Die Fehlerquellen der quantitativen chemischen Analyse durch Röntgenemissionsspektra.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

und Technik befriedigenden Weise lösen zu können.

Spektroskopische Einrichtung. Der nach den Angaben des Vortragenden von Pfeiffer gelieferte Spektrograph mit Öldichtung war allen Anforderungen gewachsen. Die schmiedeeisernen Fittings für die neue Röntgenröhre können durch Vermittlung jeder größeren Eisenhandlung bezogen werden. Die erforderlichen Fasson-Messingteile stammen von der Firma Cochius in Berlin. Die Spindelstöcke für den Antrieb lieferte Lorch und Schmidt in Frankfurt in entgegenkommendster Weise. Die Porzellankappe mit Schiebern für die Anode stellte die Staatliche Porzellanmanufaktur in Berlin her.

Verschiedenes. Wolframdrähte überließ die Osram G. m. b. H., Aluminiumfolien, ein Musterheft mit verschiedensten Dicken, stammen von dem Aluminiumwalzwerk in Singen. Picein stellt die Hamburg-Newyorker Gummiwarenfabrik, Hamburg, her, während das Vakuumgummifett von Pfeiffer hergestellt wurde. An Röntgenfilms wurde am liebsten der Doneo Röntgenfilm von Schleußner-Frankfurt verwendet. Es wurde aber auch mit Kodak und Agfa gearbeitet.

Alle genannten Apparate und Materialien können als durchaus brauchbar bezeichnet werden. Vortragender nimmt Veranlassung, den genannten Firmen für ihr entgegenkommendes Verhalten bei der Lieferung und das Eingehen auf zahlreiche Sonderwünsche seinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

c) Die photographische Grundlage: Die Einkorn-Vielschichten-Methode.

Will man die endgültige Lösung des Verfahrens durch Zählung hintereinanderliegender Filmschichten, auf denen eine bestimmte Linie gerade noch zu sehen ist, ins Auge fassen, so sind hierfür besondere Anforderungen an das photographische Material zu stellen. Abb. 1 (Tafel VI) zeigt das Prinzip an einer Stahlanalyse, die aber mit einer zu geringen Zahl von Schichten ausgeführt wurde. Die Unregelmäßigkeit in der Schichtdicke der aufgegossenen Emulsion kann z. B. das Analysenresultat erheblich fälschen. Dieser Fehler wird umso kleiner, eine je größere Anzahl von Schichten Verwendung findet, da sich dann die Unregelmäßigkeiten statistisch immer mehr ausgleichen. Aus diesem Grunde dürften sehr dünne Schichten erwünscht sein. Nach Messungen des Vortragenden schwankt die Schichtdicke käuflicher Emulsionen von etwa 10 verschiedenen Fabriken zwischen 0,01 und 0,03 mm. In diesen Schichten wurde ferner die Korngröße der entwickelten Körner gemessen, welche man erhält, wenn die Platten jeweils bis zu ihrem Schwellenwert belichtet wurden. Dieser Schwellenwert lag in allen Fällen bei einer Schwärzung $S = \lg J/J_0 < 0{,}25$. Da Vortragender insbesondere nach feinkörnigen Emulsionen auf der Suche war, ergaben sich recht kleine Korngrößen, nämlich zwischen 650 und 2000 $\mu\mu$, der belichteten und fixierten Körner. Daraus folgt, daß die dünnste Schicht eine Tiefe von 10—100 Korndurchmessern besitzt. Eine Spezialemulsion hatte tatsächlich bei einer Korngröße von ca. 1000 eine Schichtdicke von 10000 und diese Emulsion war durchaus nicht unempfindlich, sondern hatte etwa $^1/_7$ der Empfindlichkeit einer Rapidplatte.

Aber nicht allein die Größe der Einzelkörner und die Dicke der Schicht, sondern auch die Anzahl der Körner in der Schicht pro Flächeneinheit ist für die Wiedergabe von Intensitätsverhältnissen von Bedeutung. Dies hängt mit der von Goldberg (28) näher gemessenen Erscheinung der Trübung zusammen, durch die vom Lichte nicht getroffene Körner in der Nachbarschaft der angestochenen gewissermaßen infiziert werden. Eine solche Trübung beobachtet man nun um so weniger, je feinkörniger die Emulsion und je geringer die Anzahl der Körner in der Flächeneinheit ist. Die Kornzahl in der Flächeneinheit haben bereits Schaum und Bellach (29) gezählt. In den vorher erwähnten Schichten zählte der Vortragende zwischen 120 und $1050 \cdot 10^3$ Körner im mm², gezählt in der ganzen Tiefenausdehnung der belichteten, entwickelten und fixierten Schicht. Bedeutend höher aber sind die Ag-Br-Kornzahlen von Haus aus in den unbelichteten Emulsionen, wo sie von Schaum und seinen Schülern (30) zu 10^5 bis 10^7 gemessen wurden. Nach den Erfahrungen des Vortragenden dürfte eine Ag-Kornzahl von $100 \cdot 10^3$ bei einer Größe von 100 $\mu\mu$ das oberste sein, was eine Emulsion haben sollte, um die Erscheinung der Trübung bei höheren Expositionen einigermaßen zu vermeiden. Abb. 2 u. 3 zeigen solche Emulsionen mit einer Kornzahl von 1000 und $300 \cdot 10^3$ in der belichteten Schicht. Für die Verwendung zur quantitativen Analyse soll jedoch der Versuch unternommen werden, Feinkörnigkeit und Verdünnung noch weiter zu treiben, zumal die Empfindlichkeit auch bei kleinen Körnern groß sein kann. Daß dieses Ziel auch aus ganz anderen Gründen lohnt, geht aus der Entwicklung der Photographie hervor, die dahin strebt, mit kleinen Apparaten auf kleine Formate Aufnahmen zu machen, welche hinterher eine erhebliche Vergrößerung vertragen. (Leika-Kamera von Leitz, Photographie aus der Luft, Kinematographie u. a.). Für die speziellen Zwecke aber kommt insbesondere eine Verminderung der Schichtdicke auf einige wenige Korndurchmesser in Betracht. Derartige

Schichten sollen im folgenden als sogenannte Einkornschichten bezeichnet werden. Es steht zu erwarten, daß man auf diesem Wege bis zu 100 photographische Schichten hintereinander schalten kann, auf denen noch ein photographischer Eindruck bei höheren Intensitäten zu finden ist. Die vorderen Schichten werden gewissermaßen als Abschwächungsfilter wirken und man könnte daran denken, ihnen zu diesem Zwecke, wie das ja schon aus anderen Gründen geschieht, bestimmte Stoffe zuzusetzen. Auf jeden Fall wird man auch bei höheren Intensitäten auf den hinteren Schichten Schwärzungen bekommen, die in das Gebiet der Auszählbarkeit fallen. Auf die mögliche Verwendung des Vielschichtenverfahrens für die Photometrie überhaupt sei hier nur hingewiesen.

Die Verwendung von 100 Schichten hintereinander verlangt nun, um keine ernstlichen Fokussierungsfehler zu machen, ein außerordentlich dünnes Unterlagsmaterial. Auch aus Gründen der Absorption ist dies notwendig. Je häufiger ferner die photographische Schicht durch Zwischenlagen unterbrochen wird, um so erfolgreicher wird die Trübungserscheinung in der Tiefenrichtung beseitigt werden. Da das Material keinerlei mechanischer Beanspruchung ausgesetzt ist, wird ein Herabgehen auf einige Hundertstel Millimeter vielleicht nur Schwierigkeiten bei dem Gießen der Emulsion machen. Jedenfalls möchte der Vortragende diese Gelegenheit erneut benutzen, die photographischen Firmen um Versuche in der angegebenen Richtung zu bitten. Abb. 2 u. 3 zeigen Mikrophotogramme zweier der besten Emulsionen, die Vortragender bisher in Händen gehabt hat. Selbstverständlich dürfen die Emulsionen keine größeren Klumpen enthalten, wie dies heute fast allgemein der Fall ist. In verklumpten Emulsionen kann man weder Körner zählen, noch Intensitäten messen, noch mit diesen Vergrößerungen herstellen.

Unter allen Umständen aber muß die Kornzählung als Indikator für die Brauchbarkeit der Platten zur Intensitätsmessung bereits in der ursprünglichen Emulsion beginnen. Diese Arbeit wird bei den verdünnten Einkornschichten sehr viel leichter zu bewältigen sein, so daß hierdurch auch die Plattenforschung einen Nutzen haben wird.

IV. Richtlinien für die Entwicklung der Methode und Apparate.

Nach Vorstehendem möchte der Vortragende glauben, daß sich die Methode am zweckmäßigsten in folgender Richtung entwickeln dürfte:

Verwendung einer Trägersubstanz wegen der Verdampfung und Anregungsbeeinflussung trotz geringerer Strahlungsintensität in Verbindung mit der Methode der Oberflächenerneuerung. Röntgenröhre für hohe Röhrenstromstärken für wahlweisen Glühkathoden- oder Kaltkathoden-Betrieb. Bestmögliches Pumpenmaterial, möglichst großes Volumen der Röntgenröhre. In allen Fällen die Anode so nah wie möglich an den Spalt. Dagegen der Weg vom Kristall zur Platte möglichst groß, nicht unter 15 cm.

Es dürfte zweckmäßig sein, die Dispersion möglichst einheitlich zu regeln. Mit Rücksicht auf die zunehmenden Erkenntnisse bzgl. des Einflusses der chemischen Bindung auf die Absorptionswellenlänge, die wir ursprünglich Bergengreen (32) verdanken, muß die höchste Dispersion auch für Analysenzwecke gefordert werden. Denn dies würde in vielen Fällen die Röntgenanalyse gerade über die anderen Methoden erheben. Man sollte daher einen Abstand Kristall-Platte von 150 mm nicht unterschreiten. Denn bei einer Spaltweite von etwa 0,025 mm ergibt das eine Auflösung von etwa 0,5 XE. Diese Genauigkeit muß die Auswerteeinrichtung besitzen. Die hierdurch entstehenden höheren Belichtungszeiten oder stärkeren Röntgenapparaturen müssen zugunsten der Genauigkeit unbedingt in Kauf genommen werden. Röntgenapparatur für eine Röhrenspannung nicht unter 150 KV. Die hierdurch bedingten Isolationsschwierigkeiten erhöhen sich noch durch die unumgängliche Forderung einseitiger Erdung. Dementsprechend werden sich die Röntgenröhren in dem Sinne entwickeln, daß auf einem metallischen Körper mit geerdeter drehbarer Anode vertikal ein einfacher Glasisolator für die Kathodenzuführung sitzt. Zur photographischen Intensitäts- und Mengenbestimmung dienen möglichst viele hintereinander geschaltete photographische Schichten folgender Beschaffenheit: Hohe Verdünnung und Gleichmäßigkeit der an sich kleinen, aber empfindlichen Körner, geringste einseitig gegossene Schichtdicke (Einkorn-Schichten), dünnste Filmunterlagen. Auf diesem Wege werden die Vorteile der Schichtenzählung und der Silberkornzählmethode unter den günstigsten Bedingungen ausgenutzt.

Literatur.

1) Siegbahn, Zeitschr. f. Phys. **4**, 61, 1921.
2) Glocker u. Traub, Physik. Zeitschr. **22**, 345, 1921.
3) Bouwers, Zeitschr. f. Phys. **14**, 374, 1923.
4) Hadding, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **122**, 195, 1922.
5) Coster, Nature, 1923 und Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 342, 1923
6) Stintzing, Zeitschr. f. phys. Chem. **108**, 51, 1924.
7) Günther, Zeitschr. f. angew. Chem. **37**, 355, 1924.
8) Günther u. Wilcke, Ann. d. Chem. **440**, 203, 1924.

9) Eggert u. Noddack, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wissensch. 631, 1921.
10) Glocker u. Frohnmayer, Ann. d. Phys. **76**, 369, 1925.
11) Günther u. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. **118**, 257, 1925.
12) Günther u. Wilcke, Zeitschr. f. phys. Chem. **119**, 219, 1926.
13) Hadding, Zeitschr. f. Phys. **3**, 369, 1920.
14) Stintzing, Physik. Zeitschr. **23**, 463, 1922.
15) Stintzing, Zeitschr. f. phys. Chem. **107**, 163, 1923
16) Günther u. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, 433, 1923.
17) Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **122**, 250, 1926.
18) Prandtl, Zeitschr. f. angew. Chem. **39**, 897, 1049, 1333, 1926.
19) Dauvillier, Compt. rend. **182**, 1083, 1926.
20) Coster u. Nishina, Chem. News **130**, 149, 1924.
21) Stenström, Diss. Lund, 21, 1919, siehe auch Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Springer 1924.
22) Stintzing, Zeitschr. f. techn. Phys. **3**, 369, 1922.
23) Gaede, Zeitschr. f. techn. Phys **4**, 337, 1923.
24) Pfeiffer, Liste 59 der Firma Pfeiffer, Wetzlar. S. 30.
25) Stintzing, Zeitschr. f. phys. Chem. **108**, 70, 1924.
26) Rother, Dtsch. optische Wochenschr. **7**, 578, 1921.
27) Stintzing, Verh. d. Dtsch. phys. Ges. **5**, 4, 1924.
28) Goldberg, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 77, 1913.
29) Schaum u. Bellach, Physik. Zeitschr. **4**, 177, 1902.
30) Schaum, Kolloid.-Beihefte **23**, 84, 1926.
31) Dorgelo, Physik. Zeitschr. **26**, 756, 1925.
32) Bergengreen, Zeitschr. f. Phys. **3**, 247, 1920.
33) Loring, Nature **117**, 153, 1926.
34) Stintzing, Zeitschr. f. Phys. **40**, 92, 1926 (Anm. bei d. Korr.).
35) Stintzing, Pat.-Anm. St. 38406, VIII/21g. Auch für die Konstruktion der Röntgenröhre sind Schutzansprüche angemeldet. (Anm. b. d. Korr.)

Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut.

Chr. Füchtbauer und Herm. Meier (Rostock), Über das Intensitätsverhältnis der Hauptseriendubletts von Alkalimetallen.

Als wir vor längerer Zeit die Intensität von Absorptionslinien an definierten Objekten untersuchten, fanden wir als wichtigstes Ergebnis, daß die Zahl der Resonatoren oder Dispersionselektronen für das erste Paar der Alkalihauptserien gleich der Zahl der Atome ist[1]), während bis dahin angenommen wurde, daß nur ein sehr kleiner Teil der Atome an den Leucht- und Absorptionsvorgängen teilnehme. Zu obigem Ergebnis führte uns die Aufnahme der Absorptionskurve von durch fremdes Gas verbreiteten Cäsiumlinien in Verbindung mit der Messung des Cäsiumdampfdruckes[2]) für die Versuchstemperatur. Ein weiteres Ergebnis dieser Arbeit war, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Dublettlinien vom ersten Paar, für das wir am Natrium das Verhältnis 2 fanden[1]), zum zweiten und dritten Paar stark anwächst[2]). Während unser erstgenanntes Ergebnis, Zahl der Dispersionselektronen gleich Zahl der Atome, seither keinem Zweifel mehr begegnete, vielmehr später durch Dispersionsmessungen bestätigt wurde[3]), wurde der Befund über die Intensitätsverhältnisse angefochten, obwohl niemand die Absorptionsversuche wiederholte und obwohl sehr sorgfältige Dispersionsmessungen von Roschdestwensky[4]) gleichfalls die Zunahme des Linienverhältnisses mit steigender Gliednummer des Paares ergaben. Der Grund für diese Zweifel lag einmal darin, daß die heutige Theorie[5]) zu dem Verhältnis 2 : 1 für alle Paare der Alkalihauptserien gelangt. Dann aber führten Emissionsbeobachtungen anderer Forscher zu völlig abweichenden Resultaten: Die Utrechter Versuche[6]) und die im Breslauer Institut auf Veranlassung von Ladenburg unternommenen zahlreichen Flammenmessungen von Jakob[7]) ergaben für alle untersuchten Linien das konstante Intensitätsverhältnis 2 : 1. Besonders die letztgenannte Arbeit lieferte für viele Linien Verhältnisse, die nur um wenige Prozent von 2 verschieden waren. Indessen verlieren gerade diese Messungen, die das Verhältnis 2 am genauesten lieferten, das Bedrohliche für unsere Ergebnisse. Denn nach einer mir heute von Frl. Dr. Kohn gemachten freundlichen Mitteilung hat man im Breslauer Institut jetzt nach Anbringung der nötigen Korrektion ebenfalls viel größere Verhältniszahlen als 2 : 1 bekommen, indem die ungewollte Absorption als Fehlerquelle erkannt wurde.

Bei dem großen theoretischen Interesse haben wir, obwohl bereits unsere früheren Versuche für die höheren Cäsiumpaare das Verhältnis 2 : 1 meines Erachtens ausschlossen, doch zur völligen Klarstellung das dritte Paar der Cäsiumhauptserie $\lambda = 3877{,}6$ und $3888{,}6$ nochmals möglichst genau untersucht. Gerade dieses Paar wurde deshalb gewählt, weil es einerseits für unsere Apparate günstig ist, andererseits das in der Serie zunehmende Intensitätsverhältnis für dieses Paar bereits einen von 2 sehr verschiedenen Wert

1) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.
2) A. Kröner. Ann. d. Phys. **40**, 438, 1913.

1) Chr. Füchtbauer u. C. Schell, Physik. Zeitschr. **14**, 1164, 1913.
2) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, l. c.
3) Roschdestwensky, 1916 (Russisch); R. Ladenburg u. R. Minkowsky, Zeitschr. f. Phys. **6**, 153, 1921.
4) Roschdestwensky, Trans. Opt. Inst. Petrograd **2**, Nr. 13, 1921. Vgl. auch A. Filippov, Zeitschr. f. Phys. **36**, 477, 1926: Bevan, Proc. Roy. Soc. **85**, 58, 1911.
5) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 4. Aufl., S. 649, Anm. 3.
6) H. B. Dorgelo, Diss. Utrecht 1924; F. W. Oudt, Messung der Intensitätsverhältnisse von Dubletten von Alkalimetallen in der Hauptserie. Zeitschr. f. Phys. **33**, 656, 1925.
7) H. Jakob, Die Naturwissenschaften **13**, 906, 1925.

ergibt. Obwohl die Emission viel bequemer ist, indem sie jedesmal nur den Vergleich von zwei Schwärzungen erfordert, wählten wir wieder die Absorption. Denn bei der Emissionsmessung solcher Linien, welche der unangeregte Dampf absorbiert, bildet die gleichzeitige Absorption eine sehr schwer vermeidbare Fehlerquelle. Durch die Absorption wird die stärkere Linie mehr geschwächt als die schwächere, und man findet daher bei der Emissionsmessung das Verhältnis meist zu klein. Gerade diese Erkenntnis hat mich bereits bei der ersten Arbeit zur Bevorzugung der Absorptionsmessung veranlaßt, obwohl man hier immer die ganze Absorptionskurve der Linie aufnehmen muß. Zu diesem Zweck muß man die Absorptionslinien durch fremdes Gas verbreitern und auch dann noch Apparate großer Dispersion verwenden.

Methode und Versuchsanordnung.

Das betreffende Alkalimetall befand sich dieses Mal in einer Röhre mit aufgeschmolzenen Verschlußplatten, wodurch jede Möglichkeit einer ungewollten Prismenwirkung der Dampfschicht ausgeschlossen werden sollte[1]). Der erforderliche Druck des fremden Gases wurde durch Quecksilbersäulen erzeugt und gemessen[2]). Zwischen dem im Ofen befindlichen Cäsiumrohr und dem Quecksilbermanometer befand sich ein mit destilliertem Kalium gefülltes Rohr, welches die Quecksilberdämpfe abfing. Der elektrische Ofen war zur Vermeidung magnetischer Felder bifilar gewickelt. Als kontinuierliche Lichtquelle diente eine Wolfram-Bogenlampe. Sie wurde in die Versuchsröhre und von da auf den Spalt des schon früher benutzten Glasspektrographen abgebildet. Dieser hatte Autokollimation. (Zwei 60^0-Prismen und ein 30^0-Prisma mit versilberter Rückseite.) Das Bild wurde durch eine Konkavlinse etwa $2^1/_2$fach vergrößert, so daß z. B. bei $\lambda = 3888$ die Dispersion 1 ÅE. = 0,78 mm war. Mit Hilfe eines rotierenden Sektors wurden stets sechs Intensitätsmarken gedruckt und zwar mit jeweils der untersuchten Linie nahe benachbarten Neon- oder Quecksilberlinien, die durch prismatische Zerlegung ausgesondert wurden. Als Aufnahmeplatte diente beim Natrium die Teleplatte von Perutz, beim Cäsium die Platte Sonia E. W. von Herzog.

Der Druck des fremden Gases wurde so gewählt, daß eine genügend breite Absorptionskurve entstand. Zur Messung der Stelle stärkster Absorption hätte schon eine geringere Breite ausgereicht. Jedoch hat man als Maß der Absorption bzw. als die Größe, welcher die Zahl der Dispersionselektronen proportional ist, den Flächeninhalt der Absorptionskurve zu nehmen oder auch das Produkt aus Absorptionskoeffizient der Stelle stärkster Absorption und Halbbreite. Da die vom Schwerpunkt der Linie relativ weit entfernten breiten, aber schwachen Teile der Absorptionskurve nicht sehr genau bestimmt werden können, die Bestimmung der Kurvenfläche daher schwierig ist, wird man die letztere Methode vorziehen; insbesondere wenn man aus der Absorption lediglich Intensitätsverhältnisse bestimmen will, wird man sich das Produkt von Maximalabsorption (in den früheren Formeln nach Voigt mit $(n\varkappa)_m$ bezeichnet[1])) und Halbbreite verschaffen. Um die Halbbreiten nicht zu ungenau zu bekommen, durfte die Absorptionslinie nicht zu schmal sein. Deshalb wählten wir Gasdrucke von 220 bis 350 cm. Da mit gesättigtem Dampf gearbeitet wird und bei gegebener Dampfmenge die Absorption der Maximalstelle mit wachsender Verbreiterung abnimmt, hat man mit Wahl des Gasdruckes gleichzeitig über die Versuchstemperatur verfügt, denn eine bestimmte Absorption, etwa bis auf einen Rest von 25 Proz., ist die günstigste. Druck und Temperatur gehen natürlich in das Resultat nicht ein, weil wir nur die Intensitätsverhältnisse der beiden gleichzeitig absorbierten Linien messen wollen.

Die Aufnahmen wurden in Hamburg mit dem Kochschen Registrierphotometer ausgemessen[2]). Die Schwierigkeit der Absorptionsmethode[3]) liegt darin, daß eine einzige Zahl die Messung stark verschiedener Intensitäten erfordert. Der kontinuierliche Grund muß noch im günstigen Schwärzungsgebiet liegen, die Mitte der stärkeren Absorptionslinie muß sich genügend vom Plattenschleier unterscheiden. Es wurde daher nur bis auf einen Rest von etwa 25 Proz. absorbiert. Wenn nun im Maximum der schwächeren Linie die Absorption nur $^1/_5$ bis $^1/_6$ derjenigen der stärkeren Linie ist, so bedarf es natürlich großer Sorgfalt, um die schwächere und stärkere gleichzeitig genügend genau zu bekommen. Deshalb mußte die Empfindlichkeit des Photometers für jede Aufnahme entsprechend ihrer zufälligen Schwärzung so eingestellt werden, daß die Re-

1) Übrigens war auch bei unseren früheren geblasenen Endflächen keine Prismenwirkung des äußerst verdünnten Dampfes vorhanden.

2) Vgl. Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, loc. cit.

1) Bezeichnungen und Ableitungen s. bei Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, loc. cit.

2) Für die vorläufigen Photometrierungen sagen wir Herrn Dr. Kuhlmann und für die Erlaubnis, die endgültigen Aufnahmen selbst in Hamburg zu registrieren, Herrn Prof. Koch herzlichsten Dank.

3) Zur Prüfung einer eventuellen Ganzzahligkeit des Verhältnisses, besonders bei so stark verschiedenen Linien, dürfte die Methode nicht geeignet sein, worauf wir schon früher hinwiesen.

gistrierplatte voll ausgenutzt wurde (vgl. z. B. Fig. 2 als Beispiel einer zur Auswertung benutzten Registrierkurve).

Da man die günstige Absorption erst nach dem Photometrieren erkennen kann, muß man mehrere Aufnahmen bei nahe benachbarten Temperaturen machen und nach der Registrierung nur diejenigen verwenden, welche an der tiefsten Stelle bis auf ungefähr 25 Proz. absorbiert sind. Sie wurden ähnlich ausgewertet, wie in der Arbeit von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker[1]) ausführlich beschrieben. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit des ganzen Verfahrens dürfte sich die Halbbreite gut eignen: Während die Linie natürlich bei höherem Dampfdruck breiter aussieht, muß die Halbbreite[2]) bei konstantem Druck des fremden Gases vom Dampfdruck unabhängig sein. Dies war in der Tat der Fall: Die Halbbreite der Cäsiumlinie 3877 variierte nur um etwa 3 Proz., wenn man die Absorption durch Änderung der Dampfdichte um 28 Proz. ihres Betrages änderte. Erstere Variation liegt natürlich längst innerhalb der Fehlergrenzen.

Ergebnisse.

1. Zunächst wurde das erste Natriumpaar untersucht und zwar bei Verbreiterung durch verschiedene Gase. Die verbreiternde Wirkung auf die D-Linien sollte mit der Wirkung der nämlichen Gase[3]) auf die Quecksilberlinie 2537 verglichen werden. Das Verhältnis der Halbbreite bei Verbreiterung durch Wasserstoff zur Halbbreite bei Verbreiterung durch Argon ergab sich aus mehreren Versuchen für die D_2-Linie des Natriums zu 1,26, für die Quecksilberlinie zu 1,28. Also wirkten beide Gase in diesen zwei so verschiedenen Fällen gleich.

Ein besonders auffallendes Resultat unserer zitierten Arbeit über die Quecksilberlinie war, daß Wasserstoff allein eine symmetrische Verbreiterung der Absorptionskurve hervorbringt, alle andern Gase aber (gleichgültig ob einatomig oder zweiatomig usw.) eine unsymmetrische. Wir untersuchten daraufhin Natrium mit Wasserstoff und mit Argon, mit Stickstoff haben es schon Füchtbauer und Schell[4]) untersucht. In der Tat zeigt sich das nämliche Verhalten wie bei Quecksilber: Nur Wasserstoff (Fig. 1) zeigt eine symmetrische Verbreiterung, Stickstoff und Argon eine unsymmetrische, und zwar verhalten sich beide D-Linien ganz gleich. Wir haben also die merkwürdige Tatsache, daß die Linienform durch das verbreiternde Gas bestimmt wird.

2. Das Intensitätsverhältnis der beiden D-Linien gemessen durch das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten an der Stelle stärkster Absorption wurde wieder gleich 2 gefunden, wie schon von Füchtbauer und Schell bei Verbreiterung durch Stickstoff und von Gouy an Flammen in Emission. (Eine Verschiedenheit der Halbbreite konnte für beide Linien nicht festgestellt werden, deshalb wird das Intensitätsverhältnis durch die Stellen stärkster Absorption bestimmt.) Die Übereinstimmung der bei Verbreiterung mit den verschiedenen Gasen erhaltenen Intensitätsverhältnisse sahen wir als eine Prüfung des eingeschlagenen Verfahrens an.

3. Das Hauptziel der Arbeit war die Untersuchung des 3. Paares der Cäsiumhauptserie

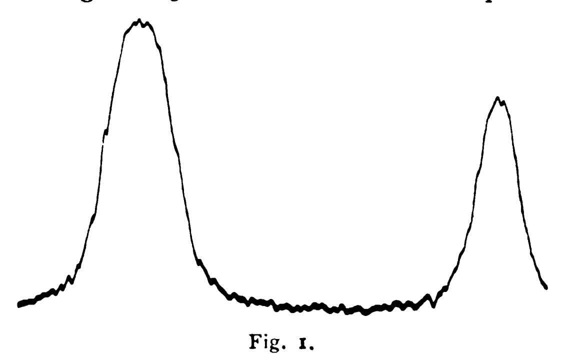


Fig. 1.

$\lambda = 3877,6$ ÅE. und $3888,6$ ÅE. Auch hier ließ sich kein merklicher Unterschied der Halbbreiten beider Linien feststellen. Wir können also das Intensitätsverhältnis innerhalb der Fehlergrenzen gleichsetzen dem Verhältnis der $(n\varkappa)_m$, d. h. der Absorptionskoeffizienten beider Linien an der Stelle maximaler Absorption, und beschränken uns daher auf Angabe des letzteren Verhältnisses. Wir haben 19 Registrierkurven (14 Aufnahmen), welche die richtige Schwärzung und die etwa auf 25 Proz. gehende Absorption der stärkeren Linie aufweisen, zur Bildung des Mittelwerts herangezogen. So ergab sich das Intensitätsverhältnis 5,6. Die verwendeten 19 Zahlen lagen bis auf 2 zwischen den Werten 5,2 und 6,2. Unsre Absorptionsmethode zeigt also mit voller Sicherheit, daß das konstante Intensitätsverhältnis 2 : 1 völlig ausgeschlossen ist, daß vielmehr das Intensitätsverhältnis der Cäsiumdubletts mit zunehmender Gliednummer in der Hauptserie stark ansteigt. Ich bitte Sie, sich an den projizierten Registrierkurven davon zu überzeugen: die beiden Natriumlinien (Fig. 1) projiziere ich, um zu zei-

1) Füchtbauer, G Joos u. Dinkelacker, Ann. d. Phys. 71, S. 204, 1923.

2) Definiert als Abstand der Stellen, an denen der Wert von $n\varkappa$ noch die Hälfte seines Maximalwertes $(n\varkappa)_m$ beträgt.

3) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. Dinkelacker, loc. cit.

4) Chr. Füchtbauer u. C. Schell, Phys. Zeitschr. **14**, S. 1164, 1913.

gen, wie solche Linien aussehen, die wirklich das Intensitätsverhältnis 2 : 1 aufweisen. Halten wir nun (Fig. 2) das Cäsiumpaar 387/388 daneben: die schwächere Linie erscheint nur als ein kleiner Zacken neben der stärkeren, so daß wohl niemand das Verhältnis demjenigen der *D*-Linien (2 : 1) ähnlich finden wird.

Zusammmenfassung.

1. Die Verbreiterung der *D*-Linien des Natriums durch verschiedene Gase (Wasserstoff, Argon, Stickstoff) stimmt mit der Verbreiterung der Quecksilberlinie 2537 durch die nämlichen Gase überein sowohl in der Kurvenform wie im Verhältnis der Halbbreiten.

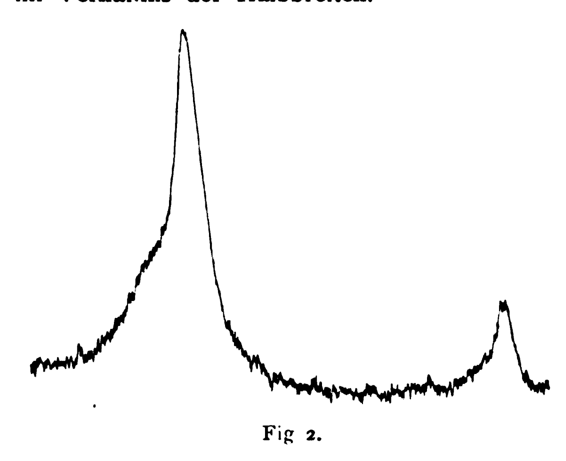


Fig 2.

2. An den durch fremde Gase verbreiterten Absorptionslinien der Cäsiumhauptserie wird gezeigt, daß das Intensitätsverhältnis der Dubletts hier nicht konstant 2 : 1 ist, sondern mit wachsender Gliednummer in der Serie ansteigt, so daß fürs 3. Paar das Verhältnis 5,6 : 1 gefunden wurde.

Der Helmholtzgesellschaft, dem Kaiser-Wilhelminstitut für Physik und dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft verdanken wir reichliche Unterstützung.

Diskussion.

Frl. H. Kohn: In der Diskussion machte Hedwig Kohn (Breslau) nähere Angaben über die Methode und Resultate der neuen, gemeinsam mit H. Jakob ausgeführten Intensitätsmessungen an höheren Alkalihauptseriendubletts (2. Glied der *Rb*- und *Cs*- Hauptserie), in der Flamme erzeugt, bei welchen sich, ebenso wie bei den Absorptionsmessungen des Vortragenden und den schon veröffentlichten Versuchen von Filippov, Abweichungen von den nach den holländischen Intensitätsregeln zu erwartenden Werten ergaben.

Bei diesen Versuchen handelte es sich vor allem um eine quantitative Prüfung der Frage, ob in der für die Linienemission verwendeten Flamme die Zentrenzahl in der Tat so gering ist, daß das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten nicht durch die Eigenabsorption herabgedrückt wird. Zu diesem Zwecke wurde gleichzeitig mit der Linienhelligkeit die sog. „Linienabsorption" an beiden Dublettkomponenten gemessen. Im Fall verschwindend kleiner Linienabsorption ist das beobachtete Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten als das „wahre" Verhältnis bei unendlich kleiner Zentrenzahl anzusehen; ergeben sich jedoch Werte der Linienabsorption, die von Null verschieden sind, so erlauben die von Gouy experimentell, von Ladenburg-Reiche theoretisch ermittelten Beziehungen zwischen Linienabsorption und Zentrenzahl aus dem beobachteten Intensitätsverhältnis auf den „wahren" Wert dieses Verhältnisses zu schließen.

Anm: Ein ausführlicher Bericht hierüber, der aus Zeitmangel während der Düsseldorfer Tagung nicht vorgetragen werden konnte, ist in diesem Heft der Physik. Zeitschr. S. 819) abgedruckt.

Herr Füchtbauer: Nach dieser Mitteilung besteht also jetzt über die Hauptsache, nämlich darüber, daß das Intensitätsverhältnis nicht konstant 2 : 1 ist, sondern in der Hauptserie mit wachsender Gliednummer ansteigt, Übereinstimmung. Gegenüber der Emission, bei welcher nach der letzten Diskussionsbemerkung so erhebliche Korrektionen für die ungewollte Absorption nötig sind, hat doch wohl unsere Absorptionsmethode große Vorteile; wenigstens solange man durch Fremdgas verbreiterte Linien untersucht. (Auch bei der Flammenemission geschieht dies ja.) Die Theorie hegt jetzt die Hoffnung, daß vielleicht bei völliger Abwesenheit von Fremdgasen doch das Verhältnis 2 : 1 gefunden werden könnte. Unsere in dieser Richtung begonnenen Versuche haben mich bisher keinen derartigen Hinweis erkennen lassen, doch sind diese Versuche nicht soweit fortgeschritten, um über diesen Punkt ein endgültiges Urteil zu gestatten.

Peter Pringsheim (Berlin), Das Absorptionsspektrum des festen Benzols bei —180°.

(Nach gemeinschaftlichen mit A. Kronenberger ausgeführten Versuchen.)

Vor kurzem hat auf meine Veranlassung Herr A. Reimann[1]) das Fluoreszenzspektrum des festen Benzols bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht und gefunden, daß dann die bei höheren Temperaturen vorhandenen relativ diffusen Banden sehr viel schärfer werden und in eine Anzahl von Teilbanden zerfallen, so daß das

1) Ann. d. Phys. 80, 43, 1926.



Spektrum eine große Ähnlichkeit mit dem des Benzoldampfes gewinnt. Da eine vollständige Analyse wegen geringer Lichtstärke nur schwer durchzuführen wäre und anderseits das Absorptionsspektrum des Benzols seinem Fluoreszenz-

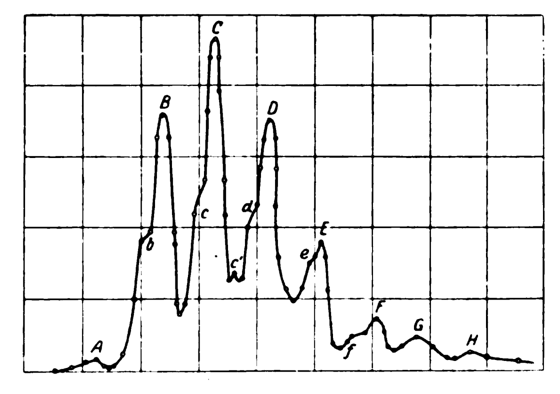


Fig. 1.

spektrum weitgehend analog ist, wurde die Untersuchung bei tiefer Temperatur am Absorptionsspektrum fortgesetzt.

Das Benzol befand sich in etwa 10 μ dicker Schicht zwischen zwei planparallelen Quarzplatten und wurde durch Eintauchen in flüssige Luft eingefroren. Die flüssige Luft besitzt ihrerseits in dem fraglichen Spektralgebiet (zwischen 2700 und 2300 Å) einige intensive Absorptionsbanden, daher mußte durch geeignete Versuchsanordnung dafür gesorgt werden, daß sich während der photographischen Aufnahme keine flüssige Luft im Strahlengang befand. Als kontinuierlicher Hintergrund diente das Licht einer Wasserstoffentladungsröhre mit Quarzfenster. Zum Vergleich wurden die Absorptionsspektra von dampfförmigem Benzol sowie von festem Benzol bei 0° aufgenommen. Die letzteren Spektrogramme zeigten keinen wesentlichen Unterschied gegenüber Aufnahmen mit flüssigem Benzol wie sie z. B. von Henri[1]) publiziert worden sind. Fig. 1 zeigt die Ausphotometrierung eines solchen Spektrums nach Henri: es besteht aus acht annähernd äquidistanten, ziemlich breiten Banden (*A* — *H*), die bis auf gewisse Asymmetrien im Intensitätsverlauf keine weitere Struktur erkennen lassen.

Fig. 2 gibt die Photometerkurve des von uns bei —180° erhaltenen Spektrums, Fig. 3 die des Dampfspektrums. Man sieht, wie ein großer Teil der auf dem letzteren vorhandenen Bandenauflösung auch in Fig. 2 wiederkehrt: zwischen die sehr schmal gewordenen Hauptbanden, die in Abständen von etwa 920 cm^{-1} aufeinander folgen, ist eine große Anzahl schwächerer Einzelbanden eingeschaltet, die stellenweise auch äquidistante Folgen mit einer Frequenzendifferenz von 80 cm^{-1} zu bilden scheinen. Die vollständige Auflösung der Einzelbanden in Linien (Feinstruktur der Banden), die von Henri am Dampfspektrum nachgewiesen werden konnte und auch auf unseren Dampfspektrogrammen angedeutet ist, fehlt dagegen auf den am festen Benzol gewonnenen Aufnahmen.

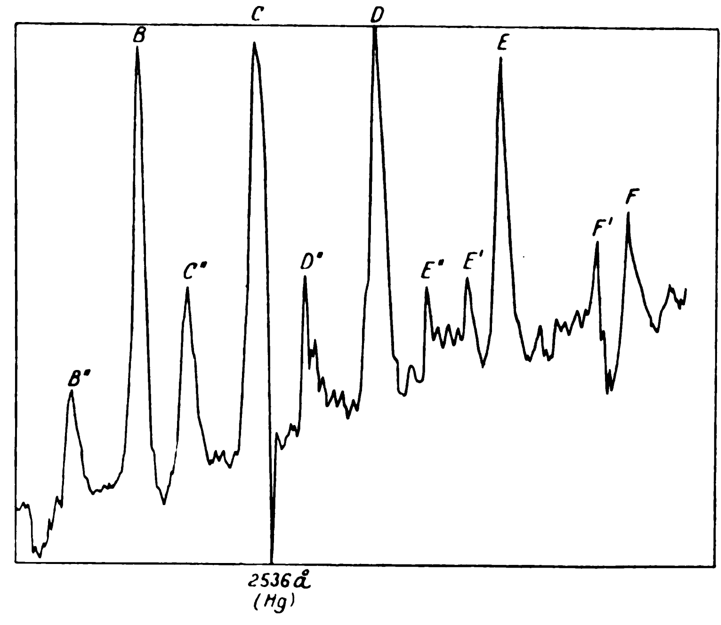


Fig. 2.

Sieht man von dieser Feinstruktur ab, so lassen sich die Spektra sowohl des Dampfes als

1) Journ. de Phys. et de Rad. 3, 181, 1922.



auch des festen Benzols bei — 180° durch Gleichungen der Form

$$\nu = \nu_0 + a n - b p$$

darstellen, wo n und p Laufzahlen (0, 1, 2 ...) sind und $\nu_0 \sim 37\,000$ dem vom Elektronensprung herrührenden Energiebetrag entspricht, während a (~ 920) und b (~ 80)[1]) den Kernschwingungen

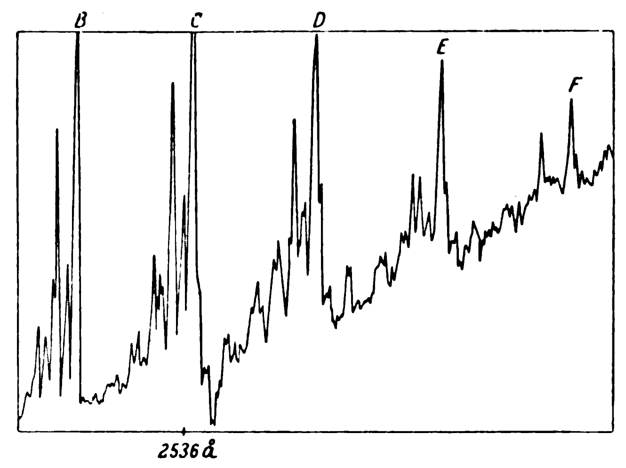


Fig. 3.

im Inneren des Moleküls zuzuschreiben sein müssen. Nach Henri ist das Niveauschema, das zum Auftreten dieser beiden Kernschwingungsquanten Veranlassung gibt, in Fig 4a skizziert: das Kernschwingungsquant besitzt im

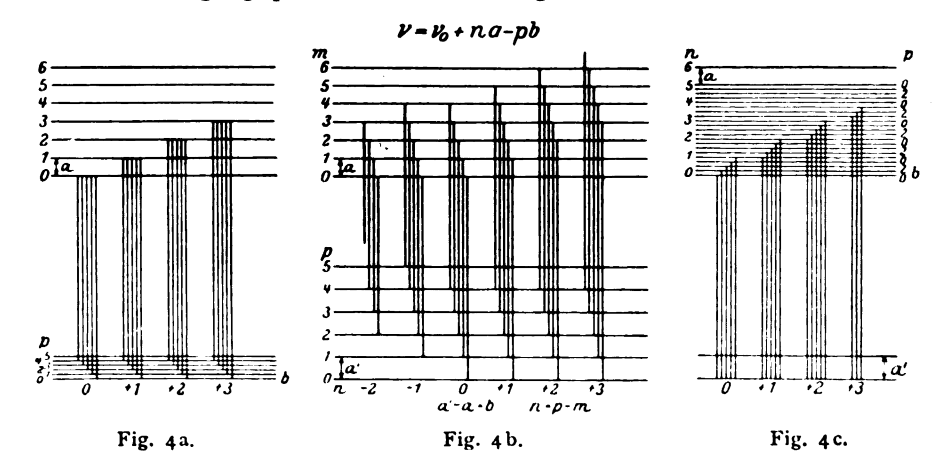


Fig. 4a. Fig. 4b. Fig. 4c.

unerregten Zustand des Moleküls die Größe b, im erregten Zustand den viel größeren Wert a; eine Bandengruppe entsteht, indem bei festgehaltenem n (Endniveau) die das Anfangsniveau des Absorptionsprozesses charakterisierende Zahl p die Werte 0, 1, 2 ... durchläuft; da im Normalzustand des unerregten Moleküls für die Kernschwingungsenergie die Quantenzahl $p = 0$ die größte Wahrscheinlichkeit besitzt, sind in jeder Gruppe ($n = 0$, $n = 1$, $n = 2$ ...) die durch $p = 0$ bestimmten Einzelbanden im Absorptionsspektrum am intensivsten. Diese Auffassung hat den Nachteil, daß einerseits so große Unterschiede zwischen dem Kernschwingungsquant im unerregten und im erregten Zustande kaum anzunehmen sein dürften, und daß andererseits negative n-Werte keinen Sinn haben, daß also die langwelligste Bande des ganzen Systems durch $n = 0$ gegeben ist und daher für die nach längeren Wellen zu sich an das Absorptionsspektrum anschließenden Fluoreszenzbanden kein Platz bleibt. Beide Schwierigkeiten verschwinden, wenn man das Niveauschema der Fig. 4b an Stelle von 4a betrachtet. Hier unterscheiden sich die beiden Energiequanten im unteren und im oberen Zustand nur um den kleinen Betrag $b = a' - a$; p ist die Quantenzahl des unerregten Zustandes, dagegen $n = m - p$ die Zunahme bzw. Abnahme der Kernschwingungszahl beim Übergang vom unerregten in den erregten

1) Henri nimmt $b \sim 160$ an; weiteres hierüber in unserer ausführlichen Veröffentlichung in der Zeitschr. f. Phys.

Zustand. Die Figur zeigt weiter, wie auch jetzt wieder durch Konstanthalten von n eine Bandengruppe entsteht und wie in jeder Gruppe die Einzelbande $p = 0$ die größte Intensität im Absorptionsspektrum besitzen muß. In diesem Schema haben aber auch negative Werte von n eine Bedeutung, allerdings nur dann, wenn p (im Anfangszustand) > 0 ist, denn nur dann kann $m - p < 0$ werden. Das bedeutet aber, daß die Banden $n = -1$, $n = -2 \ldots$, die von der Bande $n = 0$ aus nach Rot zu liegen, nur geringe, mit wachsendem Wert von $|n|$ verschwindende Intensität im Absorptionsspektrum besitzen; und daß ferner, während die Frequenzdifferenz zwischen aufeinanderfolgenden Gruppen mit positivem n durch den Wert des Kernschwingungsquants a (im erregten Zustand des Moleküls) bedingt ist, die Abstände zwischen den Fluoreszenzbanden mit negativem n durch a', d. h. das Schwingungsquant im unerregten Zustand, gegeben sind. Tatsächlich springt die Frequenzendifferenz beim Übergang vom Absorptions- zum Fluoreszenzspektrum des Benzols, das sich an jenes noch größeren Wellenlängen zu anschließt, von 920 auf 1000 cm^{-1}, also um 80 Einheiten, was der Theorie gemäß gerade dem Abstande zwischen den Einzelbanden innerhalb jeder Bandengruppe entspricht. Bedenklich erscheint bei dieser Deutung des Absorptionsspektrums, das ja in seinen Hauptzügen auch noch bei -180^0 erhalten bleibt, die Annahme, daß p in manchen Banden bis auf 8 steigt, d. h., daß bei so tiefen Temperaturen noch eine größere Zahl von Molekülen vorhanden sein soll, die in unerregtem Zustande eine Kernschwingungsenergie von acht Quanten aufweisen.

Dieser letzteren Schwierigkeit kann man entgehen, wenn man statt dessen zwei verschiedene Arten von Kernschwingungen im Benzolmolekül annimmt — die eine mit dem Quant 920, die andere mit 80 cm^{-1} —, so daß, wie dies in Fig. 4c veranschaulicht wird, die Absorptionsprozesse durchweg von einem Niveau mit der Kernschwingungszahl 0 ihren Ausgang nehmen, während der Endzustand nun durch 2 Perioden unterteilt erscheint. Durch Einführung dieser an sich durchaus plausiblen Hypothese geht jedoch die quantitative Übereinstimmung wieder verloren, welche das Bild der Fig 4b gewährleistet, insbesondere ist dann kein Grund mehr dafür einzusehen, warum — wie es in Wahrheit der Fall ist — die Übergänge nach den durch $p = 0$ gekennzeichneten Niveaus bei weitem die größte Wahrscheinlichkeit besitzen sollen.

Diskussion.

Herr Mecke: Ich kann dem Herrn Vortragenden nur beipflichten, daß die von ihm vorgeschlagene Einordnung der Benzolbanden die wahrscheinlich richtige ist. Unter den Bandenspektren, deren Einordnung in ein Kantenschema mit Sicherheit feststeht — in Betracht kommen etwa 40 Spektra — ist kaum ein Fall bekannt, wo die Kernschwingungsfrequenzen des Anfang- und Endtermes sich um mehr als das doppelte unterscheiden. Ferner findet man in der Literatur, besonders in der älteren, nur zu häufig das Bestreben, die Banden einer Gruppe (gegeben durch konstante Quantendifferenz $n - n'$) zu Serien zusammenzufassen. Ich erinnere nur an die alte Einordnung des Cyanspektrums. Sobald man aber die richige Anordnung der Kanten an den vom Vortragenden angegebenen und übrigens in ähnlichen Fällen schon stets angewendeten Kriterien erkannt hat, ist es dann ein leichtes, die Banden in das richtige Schema umzuschreiben.

Felix Ehrenhaft (Wien), Das mikromagnetische Feld. (Mit Tafel VII–X.)

1. Einleitung.

Ich will heute über die Bewegung sehr kleiner Magnete in einem Magnetfeld berichten. Die Magnete sollen aber immerhin noch so groß sein, daß man sie einzeln mit den äußersten mikroskopischen Mitteln gerade noch wahrnehmen und deren Bewegung im gaserfüllten oder gasverdünnten Raume messend verfolgen kann[1]).

Um auf die Kräfte zu schließen, welche die Bewegungen eines solchen Magneten hervorrufen, müssen wir die Beweglichkeit desselben, d. i. jene Geschwindigkeit, die er unter dem Einflusse der Kraft 1 erreicht, kennen. Manche Schlüsse hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften solch kleiner Magnete werden wir aber auch ziehen können, ohne über seine Beweglichkeit etwas zu wissen.

Wir wollen diese Untersuchung nicht führen, um etwa eine Naturkonstante, welche die Mehrzahl der Physiker als universell und unteilbar hält, die mit diesen Untersuchungen im Zusammenhange ist, zu bekämpfen oder Erörterungen darüber zu führen, sondern der Zweck der Auseinandersetzung ist es, über das Resultat reiner Experimente zu berichten und diesen jene Deutung zu geben, die uns zwangläufig erscheint.

2. Die Abbildung submikroskopischer Probekörper.

Die Einwände gegen die bisherigen aus der Bewegung solch kleiner Probekörper erschlos-

1) Sur l'observation et la mesure des plus petits aimants isolés. Note de F. Ehrenhaft, C. R. 182, 1138, 1926.



senen Resultate lassen sich alle dahin zusammenfassen, daß die Versuche anders zu deuten wären, weil die Beweglichkeit der Probekörper nicht richtig bestimmt worden wäre. Die Begründung ging aber je nach den verschiedenen Etappen und den daran teilnehmenden Autoren in den letzten 18 Jahren auseinander. Die Autoren widersprachen einander auch vielfach. In Zweifel gezogen wurde die Kugelgestalt, Oberflächenbeschaffenheit, Dichte und innere Struktur der Probekörper; nach einem Autor sollten die Probekörper mit großen Gasschichten behaftet sein[1]).

Da seither eine namhafte Literatur bewies, daß an den Oberflächen höchstens monomolekulare Gasschichten, welche also auf die Beweglichkeit kleiner Kugeln keinen Einfluß ausüben können, haften, wollen wir heute nochmals bloß über Kugelform, Dichte und chemische Beschaffenheit der Probekörper sprechen. Übrigens wird auch die Oberflächenbeschaffenheit damit gleichzeitig erörtert werden.

Wenn man einen einzelnen mikroskopischen oder submikroskopischen Probekörper im Dunkelfeldbilde der physikalischen Beobachtung unterzogen hat, und man sich über seine Größe und Gestalt noch weiter orientieren will, wird man bestrebt sein, diesen Probekörper aus dem Gase herauszufangen, indem man ihn auf einen kleinen Objektträger aus Quarz niederschlägt, um ihn sodann mit einem Mikroskope äußerster Auflösung zu betrachten oder gar mit ultraviolettem Lichte zu mikrophotographieren. Tatsächlich gelang es mir und meinem Mitarbeiter E. Wasser, solch kleine Probekörper auf eine feine Zunge, welche zwischen die Platten eines Ehrenhaftschen Kondensators eingeschoben wird, niederzuschlagen und sodann zu mikroskopieren[2]). Ich zeige Ihnen hier in Fig. 1—4 (siehe Tafeln) wohl nicht das einzelne herausgefangene Probekörperchen sondern niedergeschlagene Selenkugeln und Quecksilberkugeln, die mit ultraviolettem Lichte mikrophotographiert wurden. Beachten Sie insbesondere, daß die ganz kleinen Objekte nur in einer ganz bestimmten Einstellebene zum Vorscheine kommen. Diesen kugelförmigen Objekten seien typisch nicht kugelförmige Probekörper von Schwefelantimon oder mechanisch zerteiltem Quarz (Morion) gegenübergestellt[1]). Da das Auflösungsvermögen eines Mikroskopes in demselben Verhältnis gesteigert wird, in dem die Wellenlänge abnimmt, so lassen sich, wenn man die höchste Apertur 1,25 und ultraviolettes Licht von der Wellenlänge 275 $\mu\mu$ (v. Rohr-Köhler) in Anwendung bringt, noch zwei Punkte von der Distanz $1,1 \cdot 10^{-5}$ cm getrennt wahrnehmen. Das Auflösungsvermögen wird nämlich wegen der kleinen Wellenlänge des ultravioletten Lichtes so groß, als ein — mit den vorliegenden Mitteln nicht herstellbares — Objektiv mit der Apertur 2,5 bei Tageslicht es zeigen würde (relatives Auflösungsvermögen).

Es folgt aus den runden mikroskopischen Bildern des Selens und Quecksilbers, deren reduzierter Durchmesser nach allen Richtungen $1,1 \cdot 10^{-5}$ cm übersteigt, daß die Objekte isodiametrisch sind; erst wenn eine Dimension des Probekörpers unter dieser Größe liegt, wird auch sie in dieser Größe abgebildet; die Oberfläche des Probekörpers kann aber noch immer Rauheiten aufweisen, die aus den Mikrophotographien nicht erschlossen werden können. Wir werden aber noch feinere Methoden aufweisen, um diese, falls sie vorhanden sind, zu erkennen.

Wir wollen uns im folgenden aber nur mit festen Probekörpern oder Flüssigkeitströpfchen, deren Durchmesser über $2,10^{-5}$ cm liegt, also mit größeren Probekörpern als bisher befassen.

3. Die experimentelle Ermittlung der Beweglichkeit der Probekörper.

Wir gehen nun daran, die Beweglichkeit einer kleinen Kugel im Gase und damit die Größe derselben durch ein Verfahren zu bestimmen, das an größeren Ölkügelchen (herab bis zum Radius $3,5 \cdot 10^{-5}$ cm) mit Erfolg in meinem Institute ausgebaut wurde. Die Methode kennen Sie schon; denn Mattauch[2]) hat sie am Naturforschertag in Innsbruck auseinandergesetzt. Wir werden im folgenden das Verfahren gleichzeitig für vier verschiedene Substanzen durchführen. Wenn man zu kleineren Probekörpern als Öltröpfchen übergehen will, muß man dichtere Substanzen verwenden, weil diese im Dunkelfelde besser sichtbar sind und rascher fallen. Die Auswahl von Tröpfchen hoher Dichte ist aber nicht groß, *Hg* schließen wir wegen der

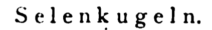
1) Auch Herr Regener hat seine Arbeitshypothese dahin modifiziert, daß er keine eigentlichen Gasschichten von mehreren Molekellagen annimmt, sondern irgendeine Modifikation der obersten Schicht von Quecksilbertröpfchen; wir werden im folgenden hören, daß der Weg zur Untersuchung der Unklarheit an Quecksilbertröpfchen im Vorliegenden bereits angebahnt ist, daß wir aber bis nach erfolgter Untersuchung *Hg*-Tröpfchen von der Diskussion ausschließen.

2) Vgl. Determination of the Size and Weight of single submicroscopic Spheres etc. F. Ehrenhaft and Emanuel Wasser, Phil. Mag. Vol. II, Juli 1926, p. 45.

1) Fig. 1 ist von Prof. Köhler in Jena hergestellt. Fig. 2—4 hat E. Sax in meinem Institute angefertigt. In den Fig. 2 und 4 ist dieselbe Stelle des Objektes fünfmal mit stets steigender Apertur mikrophotographiert (Apertur 0,95 und 1,4 mit weißem Lichte, Aperturen 0,35, 0,85 und 1,25 mit ultraviolettem Lichte). In Fig. 1 sind jeweils dieselben Stellen des Präparates zweimal aufgenommen.

2) Diese Zeitschr. 25, 620, 1924.





Selenkugeln.

I II

III IV

Monochromatobjektiv 1,25 Apertur (rektifizierte Apertur 2,5).
Cd-Linie 275 $\mu\mu$. 1500 fache Vergrößerung.

I und II. ferner III und IV stellen dasselbe Objekt in verschiedenen Einstellungen dar.

Aufgenommen von A. Köhler (Jena).

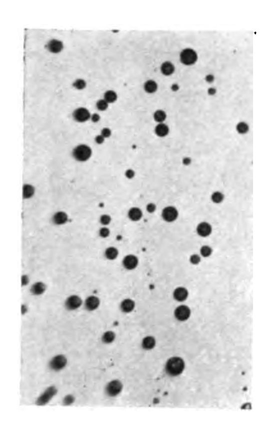
Fig. 1.



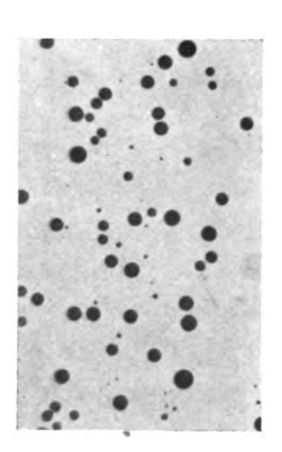
Quecksilber.

Ultraviolettaufnahmen.

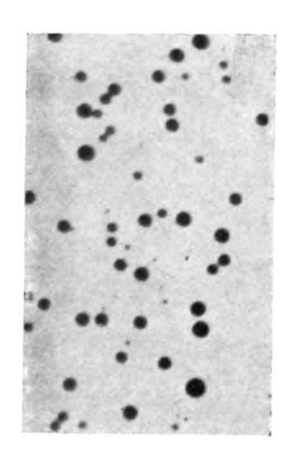
$\lambda = 275\ \mu\mu$ *Cd.*



Apertur 1,25
(rektifizierte Apertur 2,5)

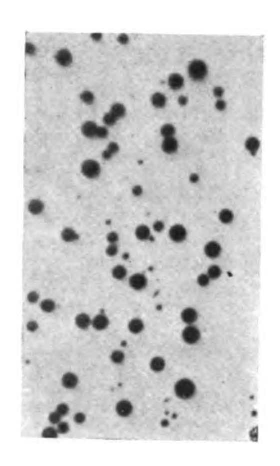


Apertur 0,85
(rektifizierte Apertur 1,7)

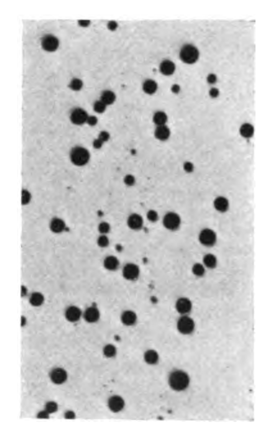


Apertur 0,35
(rektifizierte Apertur 0,7)

Weißlichtaufnahmen.



Apertur 1,4



Apertur 0,95

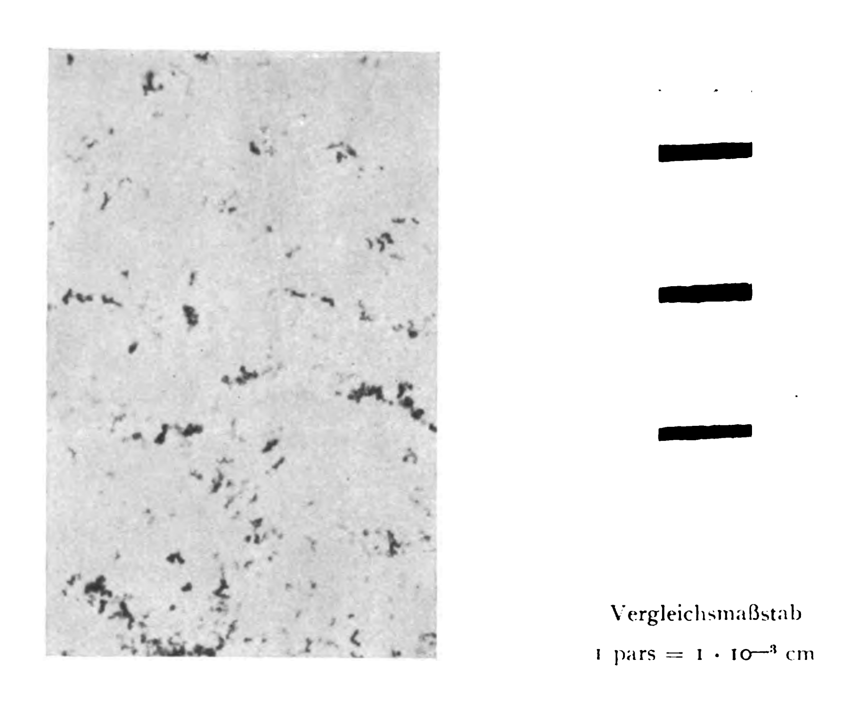
Vergleichsmaßstab wie bei Fig. 4.

(Phot. E. Sax.)

Fig. 2.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Schwefelantimon durch Erhitzen zerteilt.



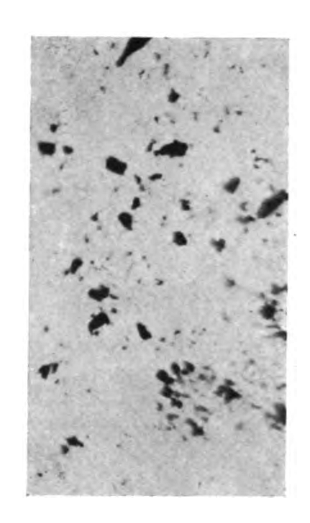
(Phot. E. Sax.)

Fig. 3.

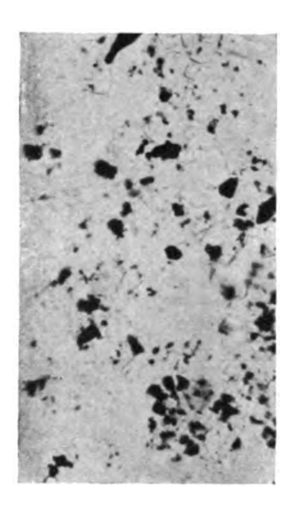
Mechanisch zerteilter Quarz (Morion)

Ultraviolettaufnahmen

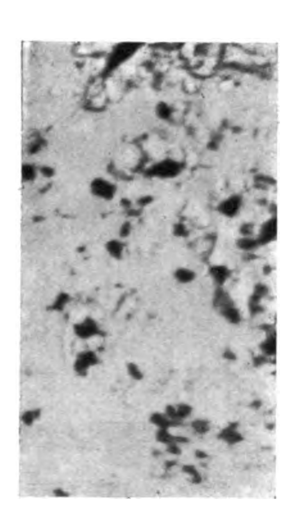
$\lambda = 275\ \mu\mu\ Cd$



Apertur 1,25
(rektifizierte Apertur 2,5)

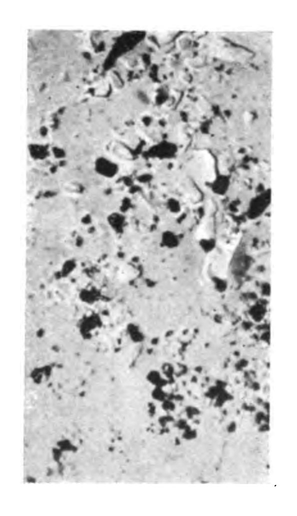


Apertur 0,85
(rektifizierte Apertur 1,7)

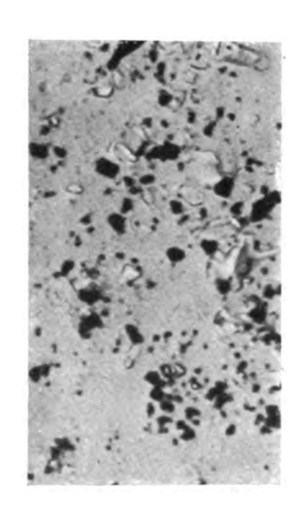


Apertur 0,35
(rektifizierte Apertur 0,7)

Weißlichtaufnahmen



Apertur 1,4



Apertur 0,95



Vergleichsmaßstab
1 pars = $1 \cdot 10^{-3}$ cm

(Phot. E. Sax.)

Fig. 4.

eingangs erwähnten Unstimmigkeiten in der einheitlichen Beziehung für die Beweglichkeit zunächst aus. Es seien die Untersuchungen an zwei der schwersten Flüssigkeiten, an der Thouletschen Lösung (Dichte 3,01) und an einer völlig konzentrierten wässerigen Lösung von $BaHgJ_4$ (Dichte 3,5) ausgeführt. Schließlich seien zur Diskussion Messungen an Selenkugeln herangezogen, die Konstantinowsky und der Vortragende[1]) bereits im Jahre 1920 ausgeführt hatten und Messungen an Selen, die Mattauch anläßlich seiner Versuche über die Photophorese durchgeführt hat.

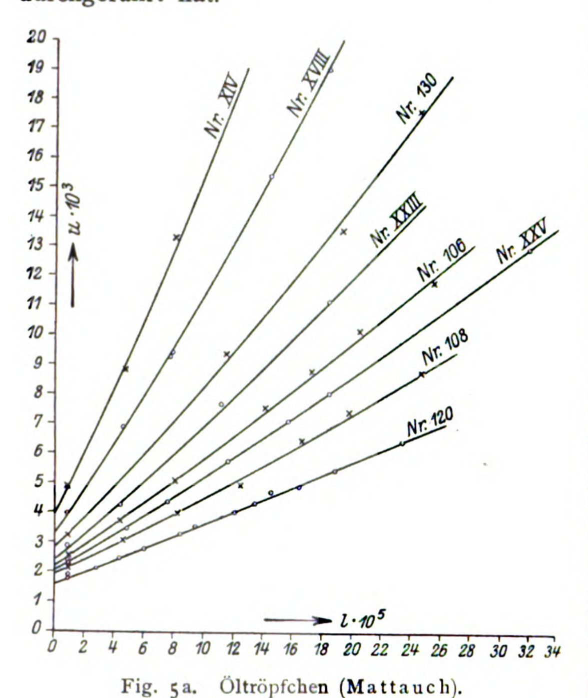


Fig. 5a. Öltröpfchen (Mattauch).

Für diese vier Substanzen (Öl, Tröpfchen von Thoulet, $BaHgJ_4$ und Selen) wird für jeden einzelnen Probekörper die Fallgeschwindigkeit v_f oder die Summe der Fall- und Steiggeschwindigkeiten $u = \frac{v_f + v_e}{\mathfrak{E}}$ als Funktion der mittleren freien Weglänge l (umgekehrt proportional dem Gasdrucke) gemessen und graphisch aufgetragen. Dabei sei bemerkt, daß man, um den einzelnen Probekörper das Gas wegpumpen und sodann auch wieder einlassen kann. Aus dem Umstande, daß der Probekörper bei demselben Gasdrucke wieder seine ursprüngliche Fallgeschwindigkeit erreicht, muß man schließen, daß er sein Gewicht nicht geändert hat[2]). Die Dia-

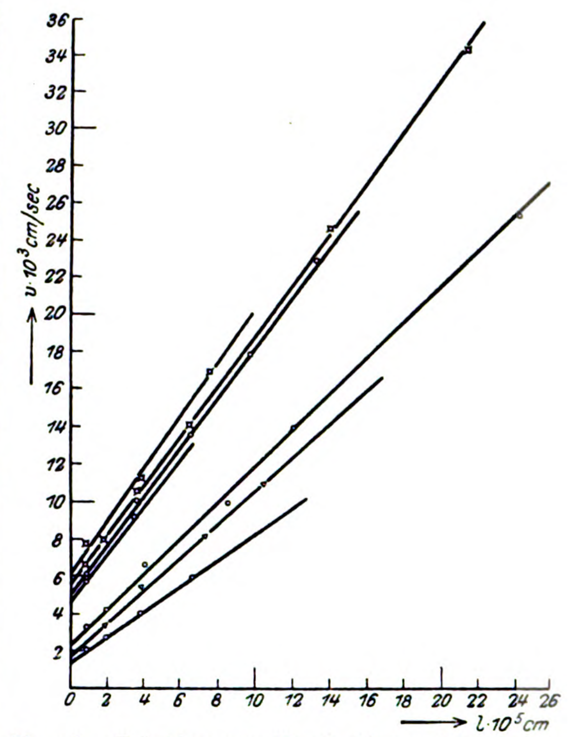


Fig. 5b. Tröpfchen von Thoulet-Lösung (Ehrenhaft-Wasser).

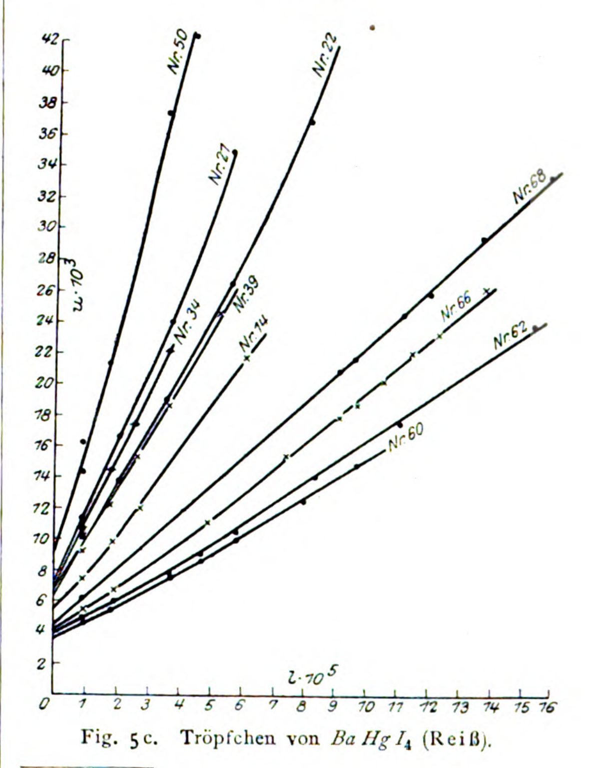


Fig. 5c. Tröpfchen von $BaHgJ_4$ (Reiß).

1) F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. (IV), **63**, 755, 1920.

2) Daß der Probekörper auch bei Unterdrucken sein Gewicht nicht ändert, zeigen die empirisch bestimmten Schwebespannungen $\mathfrak{E}^*$, die dem Gewichte direkt proportional sind

$$\mathfrak{E}^* = \frac{mg}{e} = \frac{v_f}{v_f + v_e}\,\mathfrak{E} .$$

gramme (Fig. 5 a, b, c, d, e) zeigen einige Beispiele dieser rein empirisch gefundenen Abhängigkeit der Fallgeschwindigkeit oder der Größe u für jede der genannten Substanzen[1]); für jede ergibt sich

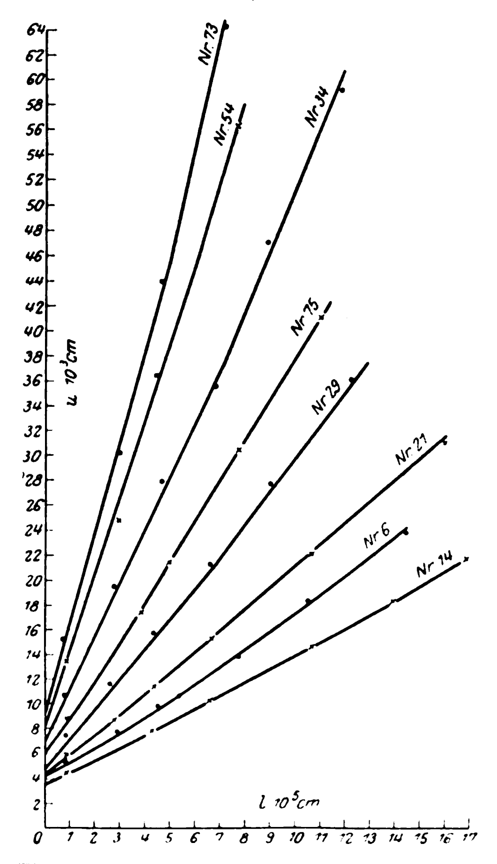


Fig. 5d. Selenkugeln (Trebitsch-Mattauch).

eine Kurvenschar. Aus der Gestalt dieser Kurvenschar kann man schon eine gewisse Einheitlichkeit vermuten, die Kurven scheinen sich einparametrig den Radien (a) der Probekörper zuzuordnen.

Schon daraus können wir vermuten, daß wir auf dem richtigen Wege sind, für jede Substanz eine einheitliche Beziehung für diese Beweglichkeit zu finden.

Um nun die Größe der Probekörper zu ermitteln, setzen wir die gleichförmige Endgeschwindigkeit des Probekörpers im reibenden Medium v der auf den Probekörper wirkenden Kraft $\mathfrak{P}$ proportional $v = B\,\mathfrak{P}$, wobei die Beweglichkeit B selbst eine Funktion der mittleren freien Weglänge l, des Radius a und des Koeffizienten μ der inneren Reibung des Gases ist.

Am einfachsten ist es, die Beweglichkeit an die bekannte Beziehung für die Beweglichkeit in Flüssigkeiten ($l = 0$) anzuschließen. Wir setzen

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a} f\left(\frac{l}{a}\right)^{1)},$$

somit folgt

$$v_f = \frac{1}{6\pi\mu a} f\left(\frac{l}{a}\right) mg = \frac{2}{9}\frac{a^2\sigma g}{\mu} f\left(\frac{l}{a}\right),$$

wenn man die Bewegung eines Probekörpers von der Dichte σ und Masse m im Schwerefelde betrachtet.

Die Kurvenscharen zeigen, daß die Beziehungen zwischen der mittleren Weglänge und Fallgeschwindigkeit in erster Näherung durch lineare, in zweiter Näherung durch parabolische

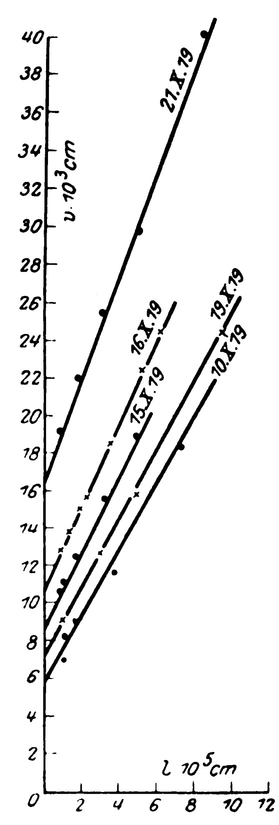


Fig. 5e. Selenkugeln (Ehrenhaft-Konstantinowsky).

oder exponentionelle Funktionen gut beschrieben werden können. Setzen wir demnach

$$v = v_0 + \beta l$$

in erster oder

$$v = v_0 + \beta l + \gamma l^2$$

in zweiter Näherung, so kann man die Kon-

1) In den ($v - l$) Diagrammen entsprechen die höher liegenden Kurven größeren Radien, in den ($u - l$) Diagrammen liegt die Sache umgekehrt, soweit die Ladungen zweier benachbarter Teilchen nicht stark voneinander verschieden sind. Im anderen Falle gilt für die ($u - l$) Kurven keine derartige Gesetzmäßigkeit.

1) Für $l \to 0$ sei $f\left(\frac{l}{a}\right) = 1$.

stanten v_0, β und γ aus den Kurvenscharen berechnen.

Setzen wir

$$f\left(\frac{l}{a}\right) = 1 + A\frac{l}{a} + A_1\left(\frac{l}{a}\right)^2,$$

so ergibt sich

$$v_0 = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu}a^2,\ \beta = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu}Aa,\ \gamma = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu}A_1.$$

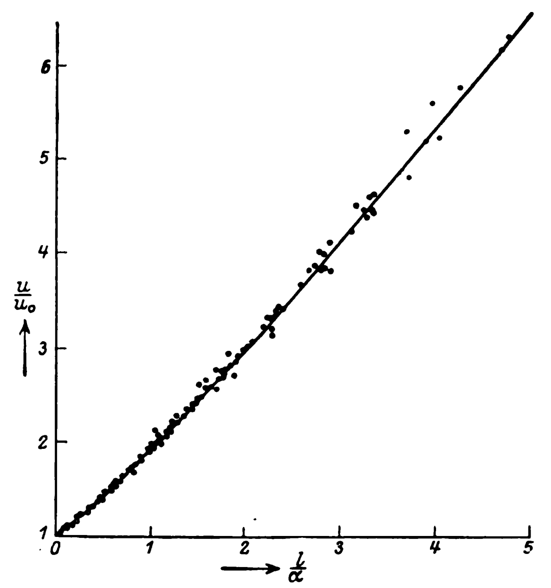


Fig. 6a. Öltröpfchen (Mattauch).

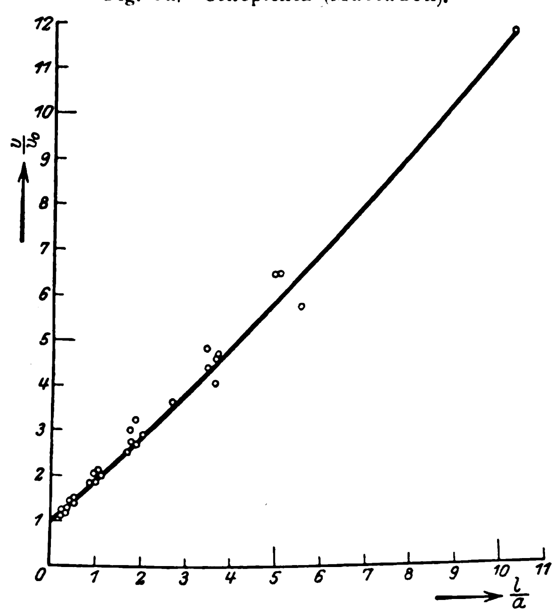


Fig. 6b. Tröpfchen von Thoulet-Lösung.

Hieraus kann man den Radius a und die Konstanten A bzw. A_1 für jeden Probekörper berechnen, wenn man für jede der Substanzen die Dichte des molaren Materiales (Öl = 0,93, Thoulets Lösung = 3,01, $BaHgJ_4$ = 3,5, Selen = 4,2) voraussetzt. Bilden wir für jeden der Punkte die

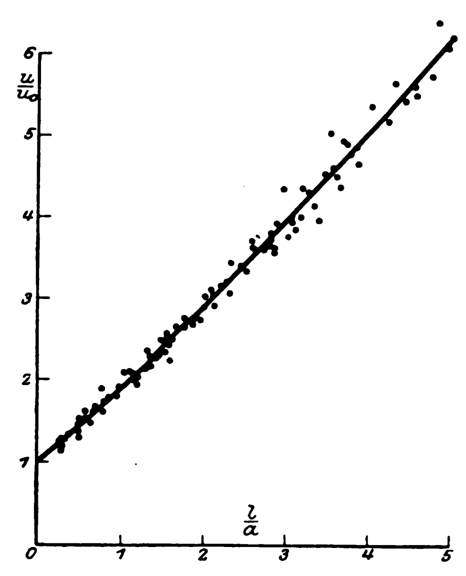


Fig. 6c. $BaHgI_4$-Tröpfchen (Reiß).

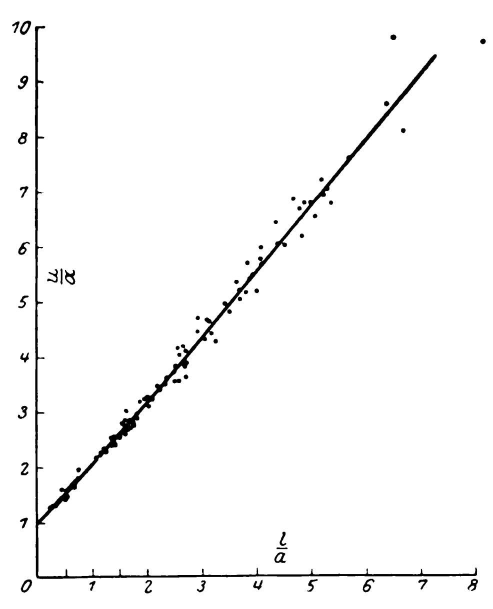


Fig. 6d. Selenkugeln (Trebitsch-Mattauch).

Quotienten $\frac{v}{v_0}$ oder $\frac{u}{u_0}$ und tragen diese als Funktion von $\frac{l}{a}$ ab, so gelangt man zu den Diagrammen der Fig. 6 (a, b, c, d, e); in diesen ist der Radius der Probekörper eliminiert; die Beziehung für die Beweglichkeit ist graphisch festgelegt. Aus einer Statistik von 467 Punkten mit wenigstens 10000 Einzelmessungen ergibt

Tabelle I.

Substanz		Dichte σ	Konstanten des Widerstandsgesetzes				n	Radien $a \cdot 10^5$ cm	Kleinste direkt gemessene Ladung $e \cdot 10^{10}$	Beobachter
			A	D	C	$A+D$				
I. Tröpfchen von	Öl	0,93	0,898 ± 0,042	0,312	2,37	1,210	146	3,59—11,52	4,67	J. Mattauch
II. Tröpfchen einer konzentr.	(Thoulet) $K_4 Hg_2 J_4$	3,01	0,943 ± 0,061	0,169	1,54	1,112	30	1,96— 4,21	3,75	F. Ehrenhaft-E. Wasser
III. wässerigen Lösung	$Ba Hg J_4$	3,50	0,879 ± 0,051	0,229	2,61	1,108	110	1,13— 3,25	3,26	M. Reiß
IV. feste Kugeln von	Selen I	4,26	1,034 ± 0,091	0,172	2,77	1,206	155	1,30— 3,72	2,80	Mattauch, ger. Trebitsch
V.	Selen II	4,26	0,956 ± 0,019				26	3,19— 5,55	2,56	Ehrenhaft, Konstantinowsky, ger. Trebitsch

sich durch die Ausgleichsrechnung dieselbe Beziehung für die Beweglichkeit solch kleiner Kugel im Gase:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left\{1 + \frac{l}{a}\left(A + D e^{-c\frac{a}{l}}\right)\right\},$$

welche M. Knudsen und S. Weber durch Beobachtung der Dämpfung von Schwingungen großer Kugeln (Radius etwa 0,5 cm) fanden.

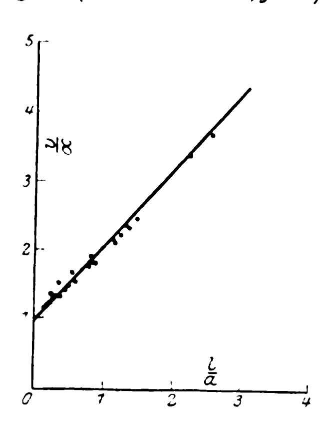


Fig. 6e. Selenkugeln (Ehrenhaft-Konstantinowsky).

Hierin ist μ der Koeffizient der inneren Reibung des die Kugel umgebenden Gases, a der Radius der Kugel, $A\ D\ C$ sind konstante Größen, deren erste für die Neigung der Beweglichkeitskurve in Abhängigkeit vom Drucke maßgebend ist. C und D sind die Konstanten einer Korrektur, welche die Krümmung der Kurve festhält; das Produkt A in die mittlere freie Weglänge l bedeutet bekanntlich die Gleitung der Kugeln im Gase. Die untere Grenze von A ist 0,7. Die obere Grenze ist 1,57. $A + D$ soll für sehr kleine Kugeln, für die also $l/a \gg 1$ ist, eine Konstante um den Wert 1,16 sein.

Aus der tabellarischen Übersicht folgt, daß es sich bei jeder der Substanzen um ein einheitliches Material (siehe wahrscheinlicher Fehler der A), also um Kugeln von untereinander gleicher Dichte handelt. Unter der Voraussetzung, daß die verschiedenen Substanzen verschiedene Dichte haben und zwar, daß jede Substanz die Dichte des molaren Materiales besitzt, ergeben sich für jede der genannten Substanzen einheitliche Widerstandsgesetze, die in den maßgebenden Konstanten untereinander nahezu gleich sind[1]). Die A liegen in den ganz engen Grenzen 0,88—1,03; aber auch die C, die im Hauptresultate nur unwesentliche Korrekturen ergeben und der leichten Krümmung der Beweglichkeit in Abhängigkeit vom Gasdruck gerecht werden und D, stimmen untereinander ausreichend überein. Bildet man die Summe $A + D$, so folgt als Gesamtresultat aus allen über 10000 Messungen 1,15. Es folgt also aus der ganz auffallenden Gleichheit der so ermittelten Beweglichkeit, daß die Voraussetzung, unter der diese Gesetzmäßigkeit abgeleitet wurde (Dichte des kompakten Materiales) gerechtfertigt ist. Die Radien der Probekörper gehen bis etwa $1{,}10^{-5}$ cm, also bis zum vierten Teile der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes.

Die ganze empirisch hergeleitete Relation ist zwar für den hier vorliegenden Fall, in dem die Radien vergleichbar sind mit der mittleren freien Weglänge, aus der Gastheorie noch nicht hergeleitet. Doch schließt die experimentell ermittelte Beziehung an die aus der Hydrodynamik bzw. Gastheorie für größere Kugeln ($l/a \ll 1$)

1) Neuere Versuche zeigen, daß die hier aus den Mattauchschen Versuchen errechnete Konstante A für Selen um einige Prozente zu hoch liegt. Sie dürfte mit der Konstanten der andern Substanzen übereinstimmen. Bericht folgt nach.

bekannte Beziehung ebenso an, wie an jene die für sehr kleine Kugeln gilt; $\left(\frac{l}{a} \gg 1\right)$[1]).

Damit ist aber das Problem, die Größe submikroskopischer Kugeln aus der Fallgeschwindigkeit zu bestimmen, für Kugeln bis zur Dichte 5 erledigt. An Quecksilber, Metallen und Edelmetallen (an Körpern höherer Dichte) sind die Versuche im Institute noch im Gange.

Ich möchte jetzt die Frage aufwerfen, ob es zwei ganz gleichgroße Selenkugeln, Öltröpfchen usw. gibt, die ganz gleich beschaffen sind; das ist praktisch sehr unwahrscheinlich. Kleine Differenzen in der Beschaffenheit sind immer vorhanden. Wir wollen nun zunächst bloß streifend behandeln, wie sich dieser Umstand in den Messungen kundgibt. Hierfür ist das Produkt

$$A^2 \sigma = \frac{\beta^2}{v_0} \frac{9\mu}{2g}$$

maßgebend.

Direkt gemessen werden Geschwindigkeiten der Probekörper und Gasdrucke. Aus diesen folgt Neigung β und Achsenabschnitt v_0 der Kurven jedes Probekörpers. Schwankungen der Beschaffenheit der Probekörper geben sich in der Schwankung der $A^2 \sigma$ kund. Übersteigen nun die Schwankungen der $A^2 \sigma$ jene Schwankungen, welche durch die Meßfehler bedingt sind, so ist die Anomalie im Probekörper begründet.

Wir haben somit jetzt nicht nur ein sehr empfindliches Verfahren gewonnen, um die Beweglichkeit der Probekörper zu bestimmen, sondern auch ein Kriterium dafür, wann es gestattet ist, aus der Fallgeschwindigkeit die Größe der Probekörper zu errechnen. Denn fällt z. B. ein Probekörper weit ab von der durch das Evakuierungsverfahren festgelegten Gesetzmäßigkeit, dann ist das ein Fingerzeig dafür, daß an dem Probekörper eine starke Anomalie besteht. Z. B. könnte eine Anomalie darin bestehen, daß sich bei einer Substanz, die sich sonst ganz regelmäßig verhält, hie und da zwei Kügelchen aneinanderhaften. Bei den bekannten Niederschlägen, die für die Mikrophotographie hergestellt wurden, findet man sehr vereinzelte Doppelteilchen. Abgesehen davon, daß auch schon das optische Bild im Dunkelfelde bei genügender Apertur sie verrät, fallen sie beim Evakuierungsverfahren aus der allgemeinen Gesetzmäßigkeit heraus. Solche Teilchen genügen aber den Voraussetzungen nicht und müßten außer acht gelassen werden.

Die Messungen ergeben vielfach Ladungen, die stark von der Elektronenladung abweichen. Wir haben aber jetzt, wie eingangs schon erwähnt, im Übergangsintervall (an größern Probekörpern) gemessen und daher auch im Mittel höhere Ladungen erhalten. Sogar das Mittel dieser Ladungen unterschreitet das Elektron wesentlich. Die Einzelladungen gehen bis zum halben Elektron, wobei bemerkt sei, daß gerade diese Probekörper Konstanten A aufweisen, welche mit dem gemeinsamen Mittel völlig übereinstimmen. Die Messungen der Ladungen kleinerer Probekörper werden bald nachfolgen.

Mit dem richtig bestimmten Gewichte des Probekörpers können wir nun andere Kräfte vergleichen, so die bei der Photophorese[1]) solch kleiner Probekörper auftretenden Strahlungsdruck- oder Radiometerkräfte; ferner könnte man sich ein Urteil über die Brownsche Molekularbewegung in Gasen[2]) verschaffen und die aus dieser folgenden Beweglichkeit B nach der Einsteinschen Theorie zum Vergleiche heranziehen; ferner könnten wir die Größen der Probekörper, welche aus der Farbe[3]) des von den Probekörpern zerstreuten Lichtes gefolgert werden können, mit der Größenbestimmung aus der Beweglichkeit vergleichen. Schließlich könnten wir auf die Ladung der einzelnen Probekörper schließen. Dabei müßten wir aber beachten, daß den nun so bestimmten Ladungen ein viel größeres Gewicht zukommt als bisher; denn nunmehr ist das Widerstandsgesetz empirisch festgelegt; allerdings hat der individuelle Probekörper unter Umständen eine individuelle Konstante A_i, die von dem Werte der ausgeglichenen Konstante A etwas abweichen kann. Somit wird also die Ladung jener Probekörper als die wahrscheinlichste gelten müssen, deren individuelle Konstanten A_i den ausgeglichenen Konstanten am nächsten liegen[4]).

Wir wollen aber hier nicht diese Probleme wieder aufrollen, sondern uns einem neuen Probleme zuwenden, das ich in der letzten Zeit mit meinem Mitarbeiter E. Wasser behandelt habe. Wir wollen die Fortbewegung solch kleiner Probekörper im magnetischen Felde beobachten.

1) P. Langevin, Ann. chim. phys. 5, 266, 1905; E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A) 83, 357, 1910; F. Zerner, Physik. Zeitschr. 20, 546, 1919; P. Lenard, Ann. d. Phys. 61, 672, 1920; J. v. Weyßenhoff, Ann. d. Phys. 62, 1, 1920; P. S. Epstein, Phys. Rev. 23, 710, 1924; Th. Sexl, Physik. Zeitschr. 26, 305, 1925; Ann. d. Phys. 81, 855, 1926.

1) F. Ehrenhaft, Diese Zeitschr. 15, 608, 1914; Ann. d. Phys., 4. Folge, 56, 1918 usw.

2) F. Ehrenhaft, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. 116, (IIa), 1175, 1907; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15, 1187, 1913 usw.; S. Landmann, Zeitschr. f. Phys. 27, 237, 1924; S. Kwartin, Zeitschr. f. Phys. 38, 608, 1926; B. Bäcker, Zeitschr. f. Phys. 38, 60?, 1926.

3) F. Ehrenhaft, Diese Zeitschr. 15, 952, 1914; Ann. d. Phys. IV, 56, 49, 1918.

4) Ausführliche Fehlerschätzung folgt nach.

4. Der submikroskopische einzelne Probekörper als Magnet.

Irgendein Materiestücklein, das im homogenen magnetischen Felde ruht, gerät aber im inhomogenen magnetischen Feld in eine progressive Bewegung. Denn die Energie eines sehr kleinen Körpers vom Volumen V, der Suszeptibilität k im Felde $\mathfrak{H}$ beträgt $^1/_2 k V \mathfrak{H}^2$. Somit wirkt auf einen kleinen paramagnetischen oder diamagnetischen Körper vom Volumen V im inhomogenen Felde in die Richtung x eine ponderomotorische Kraft $k V \mathfrak{H} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$; im homogenen Magnetfeld verschwindet diese Kraft, im inhomogenen Felde wird ein paramagnetischer Körper $k > 0$ nach Stellen größerer, ein diamagnetischer $k < 0$ nach Stellen kleinerer Feldstärke getrieben. Nun wollen wir ein kleines inhomogenes Magnetfeld konstruieren. Sie sehen hier im Bilde einen Mikromagneten. Zu

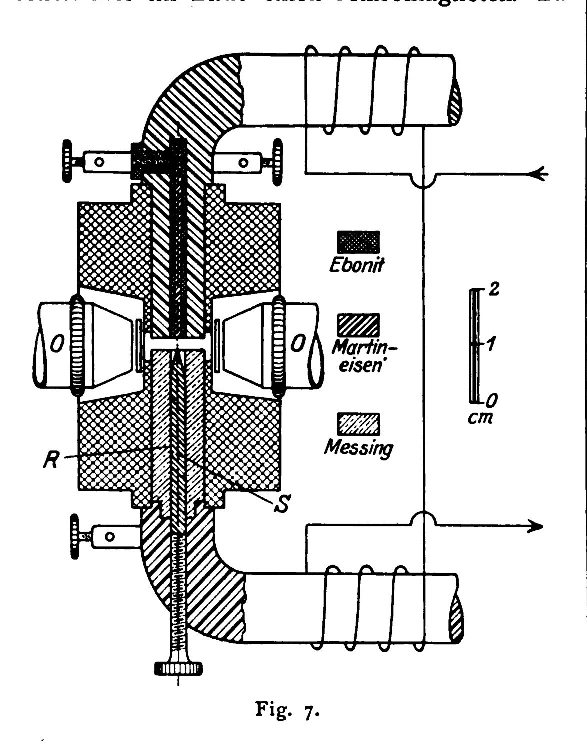


Fig. 7.

diesem Zwecke werden die kreisförmigen Platten meines Kondensators als Pole eines starken Elektromagneten ausgebaut; die obere Platte mit einem Durchmesser von 9 mm besteht ganz aus Martineisen. Nur ein ganz dünnwandiger Hohlzylinder aus Ebonit isoliert einen kleinen Eisenzylinder ab, um mittels desselben elektrisch geladene Probekörper in die Mitte ziehen zu können. Die untere Platte endigt in einem eisernen 2 mm dicken Stift, der an seinem Ende konisch verjüngt ist und eine kreisförmige Basisfläche von 1 mm Durchmesser trägt. Der Stift selbst ist von einem Messingmantel gleichen Durchmessers wie die obere Platte umgeben. Zwischen der Spitze des Stiftes und der oberen Platte des Kondensators, die 1,8 mm voneinander entfernt sind, kann ein starkes inhomogenes Magnetfeld, dessen Symmetrieachse in der Achse des Kondensators parallel zur Richtung der Schwere gelegen ist, erzeugt werden, wenn man den elektrischen Strom (etwa 18 Ampère) durch die Spulen fließen läßt, welche über die zwei 12 mm dicken, 190 mm langen Eisenkerne gewickelt sind. Die Eisenkerne sind durch ein Eisenjoch geschlossen, das von den Kernen durch Glimmerplättchen elektrisch isoliert ist.

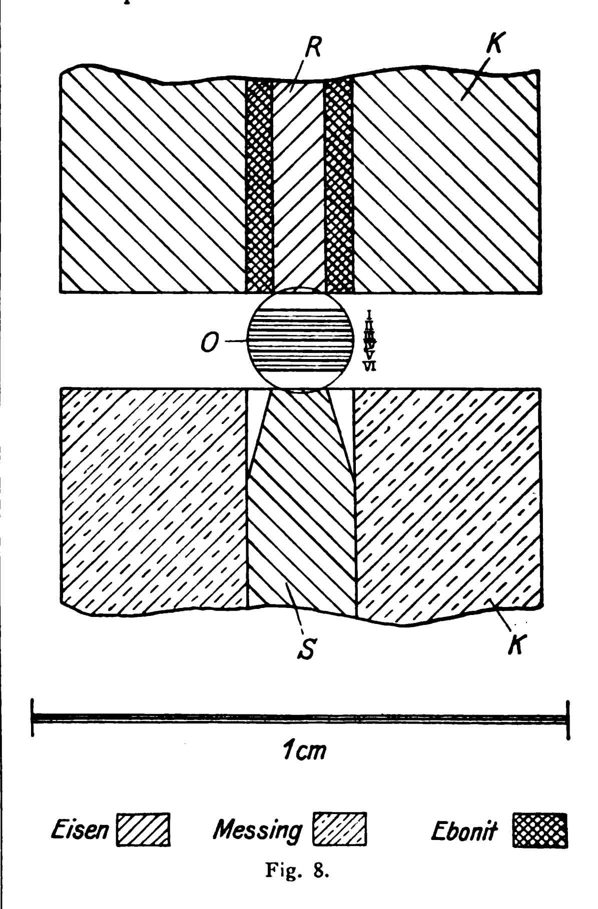


Fig. 8.

Der Raum zwischen den beiden Polen kann auch als Ehrenhaftscher elektrischer Kondensator benützt werden. Er wird von der Seite durchleuchtet. Von vorn wird mit einem Mikroskop beobachtet. Das Gesichtsfeld des Mikroskopes ist aus dem Bild Fig. 8 ersichtlich. Hier sehen Sie wieder den großen oberen Pol und den kleinen unteren Pol; die Enden der Pole erscheinen gerade noch im Gesichtsfelde des Mikroskopes, das einen Durchmesser von 2 mm hat. Durch ein Okularraster wird der mittlere Raum

zwischen den Polen in 12 gleich große Intervalle von $9 \cdot 10^{-3}$ cm geteilt, über welche die Probekörper messend verfolgt werden. Über die Doppelintervalle I bis VI hinaus können sie aber bis an die Platten verfolgt werden.

Machen wir nun mit para- oder diamagnetischen Probekörpern einige Vorversuche. Wir sehen sofort, daß Probekörper der im molaren Zustande paramagnetischen Substanzen beim Einschalten des magnetischen Feldes ihre gleichförmige Fallgeschwindigkeit vergrößern; dies trat z. B. bei *Ni*-, *Pt*-, *Fe*-Teilchen sowie bei zerstäubten Tröpfchen einer wässerigen Lösung von Eisenchlorid ein. Dagegen nimmt die Fallgeschwindigkeit von *Se*-, *Te*-, *Au*-, *Ag*- und *Bi*-Probekörpern beim Einschalten des magnetischen Feldes wesentlich ab; denn diese werden entsprechend ihrem diamagnetischen Verhalten von den dichteren zu den dünneren Kraftlinien getrieben. In einem dem spitzen Pole naheliegenden Intervalle gelingt es sogar, diamagnetische Probekörper des *Bi* gegen das Schwerefeld zu heben.

Wir sehen also, daß die fundamentalen magnetischen Eigenschaften auch noch in der submikroskopischen Größenordnung bestehen. Den beschriebenen Bewegungsvorgang können wir nun mathematisch fassen; die Geschwindigkeit v eines Probekörpers im reibenden Medium wird unter dem Einfluß der konstanten Kraft $\mathfrak{P}$ bekanntlich derselben proportional; wenn die Kraft $\mathfrak{P}$ eine Funktion des Ortes ist, wie im vorliegenden Magnetfeld, so ändert sich die Geschwindigkeit des Probekörpers proportional der Änderung der Kraft. Erstrecken wir die Messung der Geschwindigkeit nur über so kleine Bereiche, daß in diesen die Kraft $\mathfrak{P}$ als konstant angesehen werden kann, so ist sie in diesem dem Mittelwerte der Geschwindigkeit $\overline{v}$ proportional.

Wird die Richtung der magnetischen Kraft in die Richtung der Schwere orientiert und erlangt der Probekörper unter Einwirkung der Schwerkraft und der magnetischen Kraft im reibenden Medium eine Geschwindigkeit v_m, so gilt

$$mg \pm kV\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}} = \frac{\overline{v}_m}{B}.$$

Dabei bedeuten $\overline{v}_m$ und $\overline{\mathfrak{H}}$ bzw. $\overline{\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}}$ die Geschwindigkeit und die Kraft bzw. deren Gradienten in einem praktisch sehr kleinen Bereich, in welchem die v_m noch als gleichförmig angesehen werden können. Das positive oder negative Vorzeichen gilt für para- bzw. diamagnetische Körper; denn in der zentralen x-Achse wirkt das magnetische Feld an paramagnetischen Körpern im Sinne der Schwere, an diamagnetischen dieser entgegen. Die vorerwähnte Gleichung tritt als dritte unabhängige Gleichung neben die beiden wohl bekannten Beziehungen

$$mg = \frac{v_f}{B},$$

$$e\mathfrak{E} - mg = \frac{v_e}{B}$$

für die Bewegung solcher Probekörper im Schwerefelde allein und im elektrischen Felde nach der Ehrenhaftschen Methode, die zum erstenmal auf diesem Kongresse in Königsberg im Jahre 1910 detailliert auseinandergesetzt wurde und die erst später Millikan für Öltröpfchen angewandt hat.

Die Bewegung dieser Probekörper im magnetischen Felde können wir nun für die Lösung verschiedener physikalischer Probleme benützen, und zwar erstens, um die Eigenschaften dieser Probekörper selbst zu ergründen, zweitens um mit Hilfe dieser Probekörper inhomogene magnetische Felder auszumessen. Solche Probekörper sind dazu besonders geeignet, denn sie sind unendlich klein und so die idealsten Sonden des Feldes. Wenden wir uns nun dem ersten Problem zu. Aus den vorerwähnten Gleichungen folgt unmittelbar durch Division derselben die Beziehung

$$1 + \frac{k}{\sigma g}\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}} = \frac{\overline{v}_m}{v_f},$$

also

$$\frac{k}{\sigma} = \left(\frac{\overline{v}_m}{v_f} - 1\right)\left(\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}}\right)^{-1} g.$$

Wenn wir also im Kondensator an derselben Stelle die Steig- und Fallgeschwindigkeit eines Tröpfchens Eisenchlorid, sodann an derselben Stelle in demselben Magnetfeld die Steig- und Fallgeschwindigkeit von Selenprobekörpern und ebenso von Silberteilchen messen, erhalten wir lediglich durch Geschwindigkei smessungen dieser Teilchen im magnetischen Felde und im Felde der Erdschwere die Quotienten $\frac{k}{\sigma}$, die sogenannten Massensuszeptibilitäten. Deren Absolutwert erhalten wir, wenn wir das magnetische Feld und dessen Gradienten an der Stelle, an welcher wir gemessen haben, kennen. Wenn wir diese nicht kennen, benötigen wir die Kenntnis der Massensuszeptibilität einer Eichsubstanz, z. B. hier die einer 3,01 proz. $FeCl_3$-Lösung ($k = 1{,}14 \cdot 10^{-6}$), um alle übrigen Massensuszeptibilitäten auf diese zu beziehen. Über die Verläßlichkeit solcher Messungen gibt die nachfolgende Tabelle Aufschluß, in der in den bei den ersten Kolonnen die Verhältnisse der gemessenen Geschwindigkeiten von Silber und Selenteilchen, in der zweiten Kolonne diese für

Tabelle II.

	Probekörper	(v_m/v_f) Ag	(v_m/v_f) $FeCl_3$	$(k_v/\sigma)\cdot 10^6$	σ, Ag
Silber	Vom 15. VII. 1926	0,723	2,519	— 0,20	10,40
	„ 16. VII. 1926 a)	0,907	1,966	— 0,22	9,48
	„ 16. VII. 1926 b)	0,910	1,966	— 0,21	9,80
	„ 17. VII. 1926	0,697	2,519	— 0,22	9,51
	„ 20. VII. 1926 a)	0,615	3,392	— 0,18	11,78
	„ 20. VII. 1926 b)	0,566	3,392	— 0,20	10,45
			Mittel	— 0,20	10,24

	Probekörper	(v_m/v_f) Se	(v_m/v_f) $FeCl_3$	$(k_v/\sigma)\cdot 10^6$	σ, Se
Selen	Vom 31. V. 1926	0,807	2,752	— 0,12	4,10
	„ 5. VI. 1926	0,913	1,669	— 0,14	3,47
	„ 18. VI. 1926	0,835	2,752	— 0,10	4,79
	„ 24. VI. 1926	0,579	4,980	— 0,12	4,14
			Mittel	— 0,12	4,12

die vorerwähnte Eisenchloridlösung angegeben sind. Daraus folgen in der dritten Kolonne die Massensuszeptibilitäten für submikroskopische Probekörper des Silbers und des Selens.

Man sieht, daß diese für die einzelnen Probekörper von *Ag* und *Se* sehr gut untereinander sowie mit den bezüglichen Massensuszeptibilitäten des molaren Materials übereinstimmen. Das beweist, daß es sich also bei unseren Probekörpern tatsächlich um reines *Ag* bzw. *Se* handelt. Um den Vergleich zu erleichtern, wurden in der letzten Kolonne aus der Massensuszeptibilität unter Voraussetzung der normalen Volumsuszeptibilität die Dichten berechnet. Man sieht nun auch an den so erhaltenen Dichten, daß diese nur wenig um die Dichte des molaren Materials schwanken. Die Voraussetzung der normalen Volumsuszeptibilität ist an sich natürlich gleichbedeutend mit der Annahme normaler Dichte; daß sie berechtigt ist folgt erst daraus, daß die Dichte der Selenpartikeln und Tröpfchen von wässeriger Lösung von $FeCl_3$, wie sich aus dem Widerstandsgesetz ergibt, tatsächlich mit der Normaldichte des *Se* bzw. der Lösung gut übereinstimmt. Bezüglich *Ag* sind die diesbezüglichen Versuche noch im Gange.

Wir haben also damit ein Verfahren gewonnen, um in zweifelhaften Fällen eine wichtige Entscheidung über das Material der Probekörper zu fällen. Bei Selen gibt es keinen Zweifel, hier stimmt das Widerstandsgesetz, die Dichte, die Massensuszeptibilität und daher auch die Volumsuszeptibilität; ebenso bei zerstäubten Tröpfchen von Eisenchlorid. Vom Silber können wir behaupten, daß für die einzelnen Teilchen die Massensuszeptibilität die richtige ist. Die Ermittlung des Widerstandsgesetzes für die Fallbewegung kleiner Silberkugeln ist im Institute zur Zeit in Bearbeitung. Nun wissen Sie ja, daß bei der Bestimmung des Widerstandsgesetzes submikroskopischer *Hg*-Teilchen, die durch Verdampfen hergestellt wurden, verschiedene *A* gefunden wurden. Nun haben wir in der Hand aus der Massensuszeptibilität die Entscheidung zu fällen, ob es sich bei diesen ganz kleinen Partikeln tatsächlich um chemisch unveränderte Partikel der zerteilten Substanz handelt; denn die Massensuszeptibilität ist eine sogenannte Atomkonstante. Ergeben sich also die Massensuszeptibilitäten richtig, dann müßte man die Ursache der Anomalie noch aufsuchen. Sicher ist aber: bis zu den Kapazitäten von 10^{-5} cm an Selenkugeln und ebenso an den Tröpfchen der dichten Substanzen ist alles regulär. Das Widerstandsgesetz ist empirisch bestimmt, die Körperchen sind Kugeln, wie man auch aus der Ultraviolett-Photographie sieht, die magnetische Volums- und die Massensuszeptibilität stimmt mit der des molaren Materiales überein.

5. Das mikromagnetische Feld.

Nun wollen wir eine zweite Aufgabe lösen. Aus der vorerörterten Beziehung

$$\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}} = \left(\frac{v_m}{v_f} - 1\right)\frac{\sigma g}{k}$$

ergibt sich, wenn wir etwa ein Eisenchloridtröpfchen bekannter Konzentration über die äquidistanten Striche des Okularrasters laufen lassen, und seine Geschwindigkeit messen, die Größe

$\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}}$ als Funktion von x. Durch Integration

dieser Gleichung ergibt sich unmittelbar das Quadrat der magnetischen Feldstärke in jedem Orte der zentralen Achse, wenn wir die magnetische Feldstärke an einer bestimmten Stelle kennen. Aus dem Kraftlinienfluß, gerechnet aus der Zahl

der Ampèrewindungen unter Berücksichtigung des magnetischen Widerstandes des Kreises ergibt sich, daß an der oberen Platte die magnetische Feldstärke etwa 2000 Gauß betrug. Von da an steigt die magnetische Feldstärke an, um in

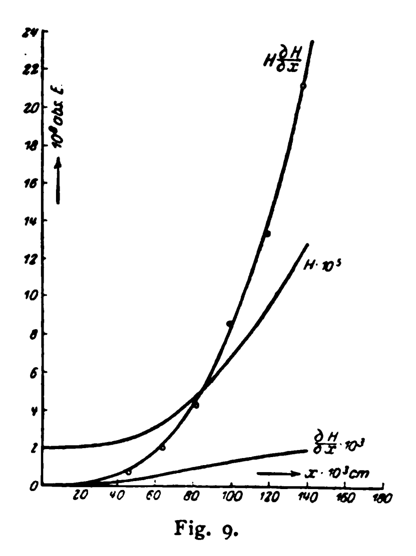


Fig. 9.

der Mitte des Gesichtsfeldes etwa 15000 Gauß, am oberen Teile der Raster 20000 Gauß zu betragen. An der Spitze wird dieser Wert noch erheblich überschritten. Kennt man nun $\mathfrak{H}$ als Funktion des Ortes, dann folgt, da auch $\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$ als Funktion des Ortes bekannt ist, unmittelbar

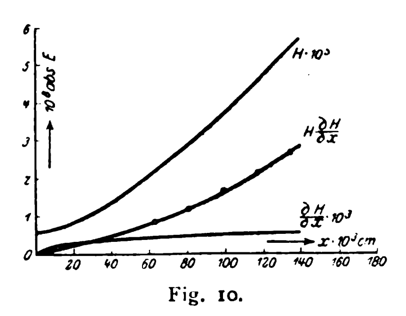


Fig. 10.

auch die Größe der Inhomogenität $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$. Es gelingt also mit einem kleinen submikroskopischen Probekörper das Feld genau auszumessen. Fig. 9 gibt die Übersicht über das Magnetfeld.

Dieser Mikromagnet, dessen Feld durch geeignete Form der Pole und deren Abstand mannigfaltig variiert werden kann, wird noch bei verschiedenen andern physikalischen Untersuchungen gut verwendbar sein.

Auf einen Punkt möchte ich noch hinweisen. Wenn man den Elektromagneten abschaltet, ist selbstverständlich ein schwaches remanentes Feld vorhanden. Man könnte nun im ersten Augenblicke meinen, daß die Zeiten der freien Fallgeschwindigkeiten der Probekörper dadurch gestört werden. Nun beweist aber das Ausmessen des Feldes, daß die $\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$ bei voll eingeschaltetem Elektromagneten im unteren Intervalle I sehr klein sind und die freie Fallgeschwindigkeit kaum merklich beeinflussen. Um so weniger wird dies beim viel schwächeren Felde des remanenten Magnetismus der Fall sein; in der Tat zeigen die Messungen der freien Fallgeschwindigkeit, die für diesen Zweck in einem der Platte noch näher liegenden Intervall als I vorgenommen wurden, daß die Fallgeschwindigkeiten in diesen Intervallen gleich waren. Die Wirkung des remanenten Mangnetismus war also nicht mehr bemerkbar. Aus der Fig. 10 ergibt sich auch, daß in der Nähe der Platte die Inhomogenität des Feldes $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$ ihre Wirksamkeit verliert.

H. Ebert (Charlottenburg), Über Feuchtigkeitsmessungen.

Bisher ist zu Feuchtigkeitsmessungen mit dem Assmannschen Aspirationspsychrometer die Sprungsche Formel $\varphi = \frac{p_f}{p_t} - 0{,}00066\, B \frac{t - t_f}{p_t}$ oder bei einem Barometerstand von 755 ± 15 mm

$$\varphi = \frac{p_f}{p_t} - 0{,}5 \frac{t - t_f}{p_t}$$

benutzt. Dabei bedeutet p_f und p_t den Dampfdruck bei den Temperaturen t_f und t, φ die relative Feuchtigkeit und $t - t_f$ die psychrometrische Differenz.

Die allgemeine Theorie, aus der sich unter vereinfachenden Annahmen die Sprungsche Formel ableiten läßt und zu der August bereits die Grundlage schaffte, ist unter anderen von Gramberg weiter durchgeführt. Betrachtet man die Verhältnisse am feuchten Thermometer, so muß der Wärmeinhalt (i_{f1}) der vom feuchten Thermometer angereichert fortgehenden Luft gleich der Summe der Wärmeinhalte $i_{t\varphi}$ des angesaugten Dampf-Luft-Gemisches zuzüglich des Wärmeinhaltes $i_w \cdot w$ der verdunsteten Wärmemenge w vor dem Verdunsten sein, also $i_{f1} = i_{t\varphi} + i_w \cdot w$ oder $i_{t\varphi} = i_{f1} - i_w \cdot w$.

Die einzelnen Glieder dieser Formel lassen sich aus den spezifischen Wärmen und spezifischen Gewichten der Luft, des Wassers und des Wasserdampfes berechnen.

φ läßt sich explizite als Funktion der psychometrischen Differenz nur in dem Falle angeben, daß das spezifische Gewicht der Luft in den

Temperaturen t und t_f gleichgesetzt wird, eine Annahme, die für kleine und sehr große Feuchtigkeitsgrade und für Temperaturen bis 40° gerechtfertigt ist. In diesem Falle erhält man die Sprungsche Formel.

Läßt man diese Annahme fallen, so muß man unter Zuhilfenahme der graphischen Darstellung die Gleichungen lösen und erhält Feuchtigkeitstabellen[1]) für beliebige Temperaturen und Drucke.

Sprung leitete seine Formel aus Beobachtungen über den Temperaturbereich von 7,5 bis 21,3°, für einen Feuchtigkeitsbereich von 33 bis 70 Proz. und für Drucke ab, die nicht wesentlich von 755 mm *Hg* abwichen. Die Tabellen für meteorologische und andere Beobachtungen sind nach dieser Formel bis etwa 40° extrapoliert.

Die nach der allgemeinen Theorie aufgestellten Tabellen — gültig für einen Totaldruck von 760 mm — sind zurzeit bei 60° geprüft worden. Dazu ist ein Aspirationspsychrometer in ein großes Messinggefäß gesetzt, das zur freien Durchsicht und zum Ablesen der Thermometer mit Seitenfenstern versehen wurde. Im oberen Teil dieses Gefäßes sind zwei Stöpsel eingeschliffen, von denen der eine als Hahn ausgebildet ist. Mit ihrer Hilfe kann sowohl das Uhrwerk des Ventilators aufgezogen, als auch das eine Thermometer befeuchtet werden. Eine Zufuhr- und Auslaßöffnung, die beide in einem Schliff endigen, gestatten ein Durchsaugen von Dampf-Luft-Gemischen,

An der Auslaßöffnung ist mittels des Schliffes eine Vorrichtung aus Glas eingesetzt, die einmal — zum Einstellen konstanter Verhältnisse — zu einer Wasserstrahlpumpe führt, das andere Mal zu einem Absorptionstürmchen (nach Obermiller), mit dem die herrschende Feuchtigkeit während des Hauptversuches fundamental bestimmt wird.

Dieser Teil der Glasapparatur — mit Ausnahme des Türmchens — und das Messinggefäß hängen in einem Thermostaten, der mit Palmin gefüllt ist.

Zur Herstellung verschiedener Feuchtigkeitsgrade ist vor dem Messinggefäß ebenfalls eine Glasapparatur angebracht, die als Zerstäuber hergerichtet ist. Bei Messungen in höherer Temperatur und geringen Feuchtigkeiten wurde Luft aus dem Zimmer durch das Messinggefäß gesaugt. Bei mittleren Feuchtigkeiten dagegen mußte vorher das aus dem Zimmer angesaugte Dampf-Luft-Gemisch künstlich feuchter gemacht werden. Dazu wurde durch eine Düse des Zerstäubers Wasser zerspritzt, indem zur wirksameren Aufteilung durch eine zweite Düse gegen den Wasserstrahl mittels eines Gebläses Luft geblasen wurde. Bei hohen Feuchtigkeiten endlich ist statt des Wassers Wasserdampf aus einem Kessel eingeleitet. Dadurch erhitzte sich der Zerstäuber, so daß das angesaugte Gemisch in ihm bereits vorgewärmt und mit höherem Wassergehalt in das Messinggefäß gelangte.

Auf diese Weise sind bei 60° Feuchtigkeiten von 20 bis 90 Proz. einmal mit dem Aspirationspsychrometer, zum andern mit dem Absorptionstürmchen gemessen, indem mit letzterem die Wasserdampfmenge und mit einem Gasometer die durch das Türmchen gegangene Luftmenge bestimmt wurde.

Es ergab sich, daß bei hohen Feuchtigkeiten die nach der allgemeinen Theorie aufgestellten Tabellen richtig sind, die geringeren Feuchtigkeiten aber mit dem Psychrometer zu hoch gemessen werden. Das bedeutet, daß sich die theoretische Psychrometerdifferenz nicht voll ausbildet.

Der Unterschied zwischen den nach der Tabelle und nach der Absorptionsmethode bestimmten Feuchtigkeiten beträgt bei 60° des trockenen Thermometers und 20 Proz. Feuchtigkeit etwa 5 bis 6 Proz. bei einer Genauigkeit von 1 Proz.

Weitere Beobachtungen bei höheren Temperaturen sind beabsichtigt.

1) H. Ebert, Zeitschr. f. Phys. 35, 689, 1926.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Über die Intensitätsverteilung von Absorptionslinien unter Berücksichtigung der Messungen mit dem Interferometer.

Von Ernst Lau.

Für die Intensitätsverteilung von Emissionslinien gilt mit ausreichender Genauigkeit (1) in nicht zu großer Entfernung von der Linienmitte die aus dem Dopplereffekt nach der kinetischen Gastheorie berechnete Formel

$$I = e^{-\frac{(\delta\lambda)^2}{r}},$$

wobei I die Intensität für den Abstand $\delta\lambda$ von

der Linienmitte bedeutet und r eine vom Molekulargewicht und der Temperatur abhängige Konstante ist.

Für Absorptionslinien haben sich besonders bei astronomischen Messungen gewisse Unstimmigkeiten und Unklarheiten herausgestellt, auf die neuerdings Hulburt (2) hingewiesen hat. Im allgemeinen kann man sagen, daß gerade

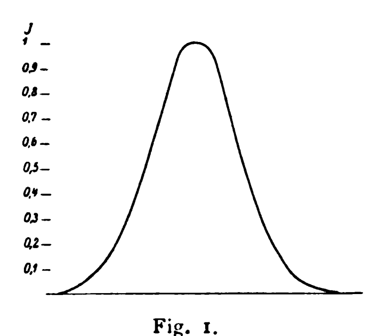


Fig. 1.

die starken Linien auf den Sternen experimentell viel zu breit gefunden worden sind. Durch eine einfache Betrachtung klärt sich diese Sachlage weitgehend auf. Man muß annehmen, daß bei der Absorption der Absorptionskoeffizient α proportional der Intensität I der Emission ist. Daraus ergibt sich ohne weiteres, daß die Intensitätskurve in Absorption nicht spiegelbildlich denselben Verlauf hat wie bei der Emission, da der Absorptionskoeffizient in der Gleichung für das durch eine absorbierende Schicht

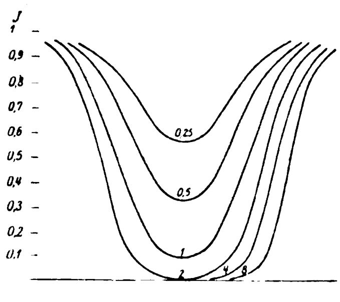


Fig. 2.

hindurchgehende Licht kein Proportionalitätsfaktor ist. Die Gleichung lautet bekanntlich (3)

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha d};$$

hier bedeutet I_0 das in die absorbierende Schicht von der Dicke d eintretende Licht, I das aus der Schicht heraustretende Licht und α der Absorptionskoeffizient.

Die Form der sich ergebenden Kurve der Intensitätsverteilung ist demnach außerordentlich von dem Maximalwert des Produktes αd abhängig. Dieselbe Linie bei derselben Temperatur und demselben Absorptionskoeffizienten ist, je nachdem wie dick die Schicht ist, ganz verschieden breit. Um diese Überlegungen anschaulich zu machen, sind in Fig. 1 und 2 einige berechnete Kurven gezeichnet.

Fig. 1 gibt die Intensitätsverteilung für Emissionslinien in beliebigem Maßstab wieder.

Fig. 2 gibt eine Anzahl Kurven von Absorptionslinien in gleichem Maßstab wieder.

Es sind gezeichnet Kurven, bei denen das Produkt $\alpha \cdot d$ maximal $= 0{,}25$; $0{,}5$; 1; 2; 4; 8 ist.

Das Ende der Absorptionskurve ist nicht gezeichnet, da es ohne Berücksichtigung der Resonanzkurve physikalisch unwichtig ist; in den Enden der Kurven überwiegt, wie neuerdings Minkowski (4) gezeigt hat, die Absorption infolge der Resonanzkurve. Dieses wirkt dahin, daß infolge des äußerst langsamen Abfalls der Resonanzkurve die Absorptionslinien fast beliebig breit sein können.

Dieses Resultat stimmt nun sehr gut mit einigen bisher unerklärten Messungen überein. Fabry und Buisson (5) haben gefunden, daß die stärkeren Absorptionslinien auf der Sonne breiter sind als die schwächeren. Wir geben ihre Tabelle wieder.

Intensität	Breite der Linien
1	0,07
2	0,085
3	0,10
4	0,115
5	0,13
6	0,14
8	0,16

Die schwachen Absorptionslinien haben ungefähr diejenige Breite wie die aus dem Dopplereffekt bei der Sonnentemperatur für die *Fe*-Linien berechnete Breite. Die größeren Breiten der stärkeren Linien erklären sich restlos aus unserer obigen Auffassung. Man hat sogar die Möglichkeit, aus ihrer Breite auf die relativen Absorptionskoeffizienten zu schließen und somit die Intensitätsverhältnisse in Absorption und Emission genauer zu vergleichen. Die Absorptionskoeffizienten der Linien von der Intensität 1 dürften sich zu denen der Intensität 8 wie 1 : 40 verhalten. Jedenfalls ist es unnötig, für die großen Breiten der astronomischen Linien immer besondere physikalische Effekte als Ursache anzunehmen.

Die im Verhältnis zur Rayleighschen Kurve so breite Kuppe der Absorptionslinien kann zu Meßschwierigkeiten führen, die bei Emissionslinien unmöglich wären. Burns und Meggers (6) haben mit Hilfe von Fabry-Pérot-Interfero-



metern die Sonnenlinien gemessen und dabei eine Rotverschiebung gefunden, deren Größe von der Intensität abhängt.

Wir haben ihre Resultate in einer graphischen Darstellung (vgl. Fig. 3) zusammengefaßt.

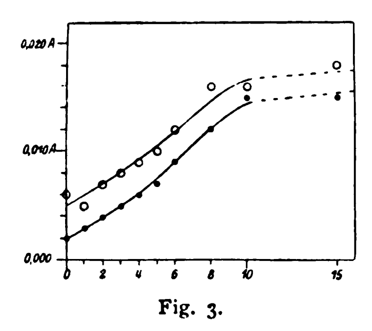


Fig. 3.

Die Ergebnisse von Burns und Meggers verdienten die größte Beachtung, wenn man sie als reell anzusehen hätte. Es würde die gesamte Theorie des Lichtes geändert werden müssen, wenn die Intensität der Linien irgend etwas mit der Wellenlänge zu tun hätte. Burns und Meggers haben in Anbetracht der Wichtigkeit der Erscheinung besonders darauf geachtet, ob zusammengehörige Multipletts denselben Effekt zeigen wie die anderen Linien; auch hierbei ergab sich dasselbe Resultat. Bei verschiedenen Expositionszeiten zeigte sich dasselbe Ergebnis. Ich habe gleichfalls Versuche mit Aufnahmen von Eisen-Wasserstoff- und Quecksilberemissionslinien bei verschiedenen Expositionszeiten gemacht und dabei die Versuche von Burns und Meggers bestätigt, daß keine einfache Abhängigkeit der gemessenen Werte von der Expositionszeit besteht: ganz schwache und stark überbelichtete Platten ergeben das gleiche, vermutlich richtigste Resultat bei der Ausmessung der Platten unter dem Mikroskop, dagegen gute kontrastreiche Platten (7) zeigen wegen der starken Kontrasterscheinungen sowohl auf der photographischen Platte wie im Auge die größten Fehler. Unter obigen neuen Gesichtspunkten klärt sich ihr Resultat auf. Zunächst ist zu bemerken, daß die Linienverschiebung z. B. bei allen Intensitätsklassen nur etwa 6—7 Proz. der Breite dieser Linien beträgt. Die Verschiebung ist ein konstanter Bruchteil der Linienbreite. Es liegt daher demnach nahe, hier einen Zusammenhang zu suchen. Auffallend ist nur, daß die Richtung der Verschiebung immer nach den längeren Wellen geht.

Dieses erklärt sich jedoch aus der Art der Messung. Bei Interferometermessungen ist die Wellenlänge nicht proportional dem Durchmesser der zu messenden Ringe, sondern zwei benachbarte Wellenlängen λ_1 und λ_2 hängen nach folgender Gleichung vom Durchmesser i_1 und i_2 der Ringdurchmesser ab:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{1}{1 - \frac{i_1^2 - i_2^2}{8 f^2}}.$$

In dieser Gleichung bedeutet f die Brennweite der zur Abbildung der Ringe verwendeten Linse. Eine Spektrallinie mit symmetrischer Intensitätsverteilung wird also nicht symmetrisch abgebildet, sondern erscheint nach der langwelligeren Seite auseinandergezogen. Haben nun die Linien, wie es bei den Absorptionslinien der Fall ist, eine breite Kuppe, so wird dann, wenn nicht photometriert wird und nicht die ganze Kurve sorgfältig berücksichtigt wird, die Wellenlänge zu groß gemessen werden, und zwar ist dieser Meßfehler um so größer, je breiter die Linie ist. Um diese Verhältnisse deutlicher zu machen, sind in Fig. 4 die Verhältnisse schematisch dargestellt. In dieser Figur bedeutet die durchgezogene Linie die Intensitätskurve des durch einen Pérot-Fabry-Etalon erzeugten Interferenzbildes einer Spektrallinie in Emission; die gestrichelte Kurve bedeutet eine Intensitätskurve derselben Spektrallinie, jedoch als Absorptionslinie mit breiter Kuppe. Die letzte Kurve ist der besseren Deutlichkeit wegen gleichsinnig in die andere hineingezeichnet worden. Man sieht aus der Figur, daß die scheinbaren Abstände der Linienmitten bei den gestrichelten Kurven enger zusammenliegen als bei den schärferen Emissionslinien. Es erklären sich somit restlos die Ergebnisse von Burns und Meggers, und zwar sind ihre Resultate in dem Sinne zu deuten, daß keine Rotverschiebung der Sonnenlinien vorhanden ist, sondern daß ganz im Sinne von Fabry und Buisson die intensiveren Linien breiter sind als die schwächeren. Auf den guten Reproduktionen, die die Arbeit von Burns und Meggers enthält, ist die größere Breite der intensiveren Sonnenlinien unmittelbar zu erkennen.

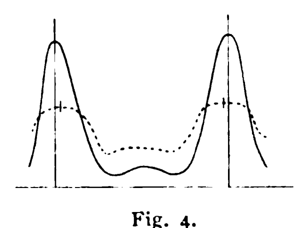


Fig. 4.

Die früheren Messungen von St. John, der mit einem großen Gitter die Rotverschiebungen untersuchte, würden durch unsere Auffassung von der Arbeit von Burns und Meggers bestätigt sein, es ist also „zufolge der Beobachtungen (8) kein Anzeichen für Verschiebungen in

der Richtung der langen Wellenlängen von der Größenordnung 0,008 Å-E. zu entnehmen". Die Auflösung der Sonnenlinien durch das Gitter ist vollständig ausreichend, um einen derartigen Effekt beurteilen zu können. Wenn St. John (9) bei späteren Messungen mit dem Interferometer ähnliche Resultate besonders auch bezüglich der Intensitätsabhängigkeit wie neuerdings Burns und Meggers gefunden haben, so dürfte dies Ergebnis ähnlich wie das ausführlich diskutierte von Burns und Meggers zu erklären sein.

Literaturnachweis.

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **42**, 1, 1913; Gehrcke u. Lau, Ann. d. Phys. **74**, 574, 1924; Hansen, Ann. d. Phys. **78**, 558, 1925.

2) E. O. Hulburt, Journ. Franklin Inst. **201**, Nr. 6, 777—798, 1926.

3) Landolt-Börnstein, 1923, S. 893.

4) R. Minkowski, Zeitschr. f. Phys. **36**, 839, 1926.

5) M. Fabry et H. Buisson, Astrophys. Journ. **31**, 116, 1910.

6) Publications of the Allegheny Observatory of the University of Pittsburgh, Vol VI, Nr. 7, 1926.

7) Gehrcke u. Lau, Zeitschr. f. Sinnesphysiol. **53**, 1, 1921.

8) Glaser, Jahrb. d. Radioaktiv. **20**, 330, 1923. Wie weit die neueren Messungen der Rotverschiebung an den schwachen und sehr breiten (etwa 20 ÅE.) Linien des Sirius und seines Begleiters mit den Messungen an Sonnenlinien konkurrieren können, soll hier nicht untersucht werden.

9) St. John u. Babcock, Astroph. Journ. **50**, 32 bis 42, 1924.

(Eingegangen 26. September 1926.)

BESPRECHUNGEN.

John Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. X u. 538 Seiten. 111 Abb. Groß-Oktav. Leipzig, S. Hirzel. 1926. M. 24.—, geb. M. 26.—.

Die Zahl der mit ausdrücklich pädagogischer Einstellung geschriebenen Darstellungen der physikalischen Chemie ist mit dem vorliegenden neuen Buche von Eggert um ein Exemplar vermehrt worden, das für viele Fälle als sehr empfehlenswert gelten muß. Bezeichnend ist das Bestreben des Verf. sowohl die Ergebnisse der klassischen physikalischen Chemie zu schildern, als auch den Erkenntnissen gerecht zu werden, welche für die neuere Zeit besonders kennzeichnend sind — ohne Bevorzugung eines dieser beiden Gebiete. —

Die Darstellung geht meistens direkt von dem knapp formulierten Tatbestand aus, um darauf aufbauend dann die theoretischen Ansichten und Formeln zu entwickeln. Hierbei sind mathematische Entwicklungen vermieden. Was dem Leser von den Theorien geboten wird, sind die gedanklichen Grundlagen und die fertigen Formeln. Am Schlusse jedes Abschnittes ist Literatur zusammengestellt, wo die Gegenstände des betreffenden Teiles genauer behandelt sind. Für den Anfänger, der das Buch ohne die Möglichkeit häufigerer sachkundiger Beratung zum Selbststudium benützen will, wären vielleicht die kurzen Hinweise im Text zu vermehren, wo einzelne der angeführten ausführlicheren oder spezielleren Werke für die betreffende Frage als besonders maßgebend gelten müssen. Ein Lehrbuch soll eine auswählende kritische Führung hierin nicht scheuen, da den Anfänger vor der gewaltigen Menge der angesammelten Literatur verständlicher Weise ein Gefühl der Hilflosigkeit überkommen kann. Unbedingt zu begrüßen ist die Einschaltung von Aufgaben, welche dem Leser eine selbständige Prüfung ermöglichen, wieweit er den dargebotenen Stoff beherrscht. —

Die Einteilung des Stoffes weicht in mancher Beziehung von der üblichen ab. In dem einleitenden Abschnitt A ist z. B. eine Auseinandersetzung der Quantentheorie neben diejenige über Thermodynamik und über die kinetische Theorie der Materie gestellt. Der dann folgende Hauptteil B (Lehre von den Stoffen) bringt unter „I. Die Atome" eine vom periodischen System und der Atomistik der Elektrizität ausgehende Darstellung der neueren Ergebnisse, wie sie etwa durch die Worte: Röntgenspektren, Rutherford-Bohrsches Atommodell, Kernphysik bezeichnet werden. Logischerweise folgen: II. Die Moleküle. Hier wird die grundlegende Arbeit der chemischen Strukturforschung zunächst eindrucksvoll dargetan, die Begriffe der Stereochemie, der Koordinationslehre finden ausführliche Besprechung, während die tatsächlich ja erst in wenigen Punkten übersichtliche Frage, wie die Eigenschaften der Atome in den Molekülen zur Geltung kommen, nur kurz für einige Beispiele behandelt wird. Platz finden könnte in diesem Teil vielleicht eine kurze Darstellung, wieso es möglich ist, Moleküle auf ihre elektrischen Eigenschaften zu untersuchen und zu ordnen: in solche, die im ganzen mit freier Ladung versehen sind (Ionen) und andere, die im ganzen neutral sind und welche wieder in die nach Debye erkennbaren Klassen verschiedener Symmetrie der Ladungsanordnung (Dipole oder nicht) zerfallen. In Teil III dieses Hauptteils wird unter dem Titel: Die Aggregationen ein sehr umfangreiches Gebiet knapp zusammengefaßt. Einstoff-, Zweistoff-, Mehrstoffsysteme, schließlich Phasengrenzflächen bilden die Überschriften der einzelnen Kapitel, welche Kristallbau, Zustandsgleichung, binäre Mischungen, verdünnte Lösungen und Grundzüge der Kolloidchemie, sowie der Phasenregel enthalten.

Der dritte Hauptteil C bespricht die Lehre von den chemischen Vorgängen, die mit dem M. W.-Gesetz (I) eingeleitet wird, wofür zunächst Gasreaktionen und heterogene Reaktionen als Beispiel erscheinen. Die Thermochemie (II) gliedert sich in die Besprechung der drei Hauptsätze und bringt noch die neuerdings wichtige Ermittlung der Affinitäten von Elementarvorgängen aus optischen Daten, Elektronenstoßversuchen usw. Wesentlich ausführlicher als in manchen anderen neueren Lehrbüchern ist die Elektrochemie (III) behandelt. Nach Darstellung der grundlegenden Vorgänge und Gesetze der Elektrolyse wird das Leitvermögen der Elektrolyte ausführlich besprochen. Hier und auch späterhin wird der Versuch gemacht, der neueren elektrostatischen Ionentheorie

gerecht zu werden. So sehr sich die wissenschaftliche Rolle dieser Ansichten in den letzten Jahren gefestigt hat, so sehr schwanken noch die Meinungen, in welcher Weise und in welchem Umfang die neuere Theorie in elementaren Darstellungen zu behandeln ist. Verf. bemüht sich offenbar einerseits, den Kern der älteren Ansichten, der heute noch nichts von seinem Werte verloren hat, hervorzuheben, andererseits aber auch die Grenzen der älteren Betrachtungsweise gründlich zu erörtern. So arbeitet er in besonderen Abschnitten die quantitativen Unterschiede im Verhalten der schwachen und der starken Elektrolyte klar heraus. — Die Stromerzeugung in galvanischen Elementen schließt die eigentliche Elektrochemie ab. Es folgt ein Abschnitt über die elektrischen Eigenschaften kolloider Systeme. In dem IV. Abschnitt — Chemische Kinetik — wäre vielleicht ein Hinweis auf die wichtige Anwendung der neueren Ionentheorie nützlich gewesen, wodurch Brønsted eine Reihe von Schwierigkeiten in der Kinetik von Ionenreaktionen klären konnte. — Im letzten Abschnitt (V) wird die Photochemie behandelt. Auf eine ausführliche Darstellung der Gesetze der Lichtabsorption folgen die photophysikalischen Erscheinungen (Photoelektronen, Resonanzstrahlung; Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Phototropie) und dann die eigentlich photochemischen Vorgänge. Für deren Deutung wird das Ausbeutepostulat Einsteins an die Spitze gestellt, während die Analyse einer größeren Zahl von Beispielen die Mannigfaltigkeit der bekannten photochemischen Reaktionen deutlich vor Auge führt. Die Chemilumineszenz bildet den Gegenstand des letzten Abschnitts. —

Die Ausführungen sind für die Benutzung des Buches sehr verständnisvoll redigiert. Hierzu ist die reichliche Ausnützung des vom Druckspiegel freien Randes zu rechnen, wo Stichworte in ziemlich dichter Folge den Inhalt anzeigen und sehr zahlreiche Verweise auf andere Stellen den aufmerksamen Leser auf Zusammenhänge führen, welche ohne diese Maßregel zweifellos nicht so leicht aus dem Text zu entnehmen wären. Die äußere Ausstattung des Buches ist solide und gefällig. Der Kreis der Schaffenden und Lernenden, die sich eine genauere Kenntnis der physikalischen Chemie aneignen müssen, wächst noch immer. Das Eggertsche Buch wird zweifellos zahlreiche Leser befriedigen, die in das vielseitige Material in pädagogisch geschickter Weise eingeführt werden wollen und es ist daher wohl anzunehmen, daß sich das Buch einen dauernden Platz in der Literatur erringen wird. —

L. Ebert.

H. Kayser, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. Gr. 8°. VI und 198 S. Berlin, Julius Springer. 1926. Geb. M. 24.—.

Der Altmeister der Spektroskopie unterwarf die im 6. Band seines Handbuchs befindliche Tabelle der Linienspektren aller Elemente einer Neubearbeitung und hat damit jedem, der überhaupt mit Spektren zu arbeiten hat, ein Geschenk von außerordentlichem Wert gemacht. Die nach absteigenden Wellenlängen geordnete Tabelle reicht nun von 90850 ÅE. bis herab zu 124 ÅE. Welch ungeheure Arbeit in dieser Tabelle steckt, geht aus einer im Vorwort enthaltenen Bemerkung hervor, daß jede Wellenlänge das Ergebnis einer kritischen Durchsicht aller Messungen darstellt. Entsprechend unserer heutigen Kenntnis über die Träger der Spektren sind diese bei den einzelnen Elementen in der üblichen Weise unterschieden (z. B. *Al* II = Spektrum von Al^{+}). Die angegebene Stellenzahl ist bei jeder Linie so bemessen, daß die letzte Dezimale noch um ± 3 unsicher ist. Die Intensität ist wie in der alten Tabelle für Bogen, Funke und Geißlerrohr angegeben, wobei aber das Summarische dieser Angaben ausdrücklich betont wird.

In den „schwierigen" Spektralgebieten (über 10000 und unter 2000 ÅE.) ist der Beobachter angeführt. Um bei der raschen Entwicklung unserer Kenntnis der Spektren die Tabellen auf dem laufenden halten zu können, ist der Druck auf Schreibpapier erfolgt und genügend Platz zu Nachträgen gelassen. Joos.

Ergänzungen zum Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1926/27.

Universität Hamburg. Möller: Angewandte Elektrizitätslehre, 2; Übungen, 1; Elektrotechnisches und Hochfrequenzpraktikum, 5; Allgemeine Maschinenlehre, 1. — **Estermann**: Über das Atom, 2. — (Die Vorlesung Koch, Experimentalphysik, wird nicht 3-, sondern 4stündig gelesen.)

Landwirtschaftliche Hochschule Hohenheim-Stuttgart. Wigand: Experimentalphysik einschl. Meteorologie und Klimatologie I: Mechanik, Wärme, Akustik, Molekularphysik, 4; Physikalische Übungen, 2.

Technische Hochschule Stuttgart. Wigand: Meteorologie, 2.

Universität Breslau. Noether: Theoretische Elektrizitätslehre, 2; Mathematisch-physikalisches Seminar (kinetische Gastheorie und Wahrscheinlichkeitsrechnung), 2.

Berichtigung

zu der Arbeit R. Bass, Physik. Zeitschr. **27**, 74, 1926. Die Stellen S. 75, rechts Z. 17 v. u. „und synchronisiert", Z. 6 v. u. „noch einmal", S. 77 rechts Z. 7—8 „dagegen hat" sind zu streichen. Ebenda Z. 11 soll es statt „deshalb" „dabei" heißen.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Heinz Hopf für Mathematik.

Ernannt: Der Dozent für Braunkohlentechnik an der Technischen Hochschule Aachen Bergwerksdirektor Dr. Julius Hollstein zum Honorarprofessor an derselben Hochschule, Dr. I. D. Mc. Beath Ross zum Professor für physikalische Chemie am University College in Dundee, Dr. David Bain zum Dozenten für Technische Chemie an der Universität Edinburgh, der ord. Professor für Technologie des Petroleums und der Naturgase an der Technischen Hochschule Lwow Dr. Stanislaus von Pilat zum Generaldirektor der Staatlichen polnischen Naphthaanstalten.

Verliehen: Dem Herausgeber der Chemiker-Zeitung Dr. Walther Roth der Titel Professor, dem a. o. Professor der kosmischen Physik an der Universität Wien Dr. Viktor Conrad, Herausgeber von Gerlands Beiträgen zur Geophysik, Titel als ord. Professor ebenda.

Gestorben: Der frühere Professor der Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig Geheimer Hofrat Dr. Richard Meyer.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



Eingegangene Bücher.

Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht besprochener Bücher erfolgt in keinem Falle.)

Frenkel, J., Lehrbuch der Elektrodynamik. Bd. I. 8°. X u. 365 S. Mit 39 Abb. Berlin, J. Springer. 1926. M. 28.50., geb. M. 29.70.

Gerlach, W., Materie, Elektrizität. Energie. (Wissenschaftl. Forschungsberichte. Naturwiss. Reihe Bd. VII.). 2., erw. Aufl. 8°. XI u. 291 S. Mit 119 Fig. Dresden, Th. Steinkopff. 1926. M. 15.—, geb. M. 16.50.

Müller-Pouillets, Lehrbuch der Physik. II. Bd. 1. Hälfte. 11. Aufl. 8°. XVIII u. 928 S. Mit 624 Fig. im Text und auf 7 Tafeln. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, A.-G. 1926. M. 50.—, geb. M. 54.-.

Müller-Pouillets, Lehrbuch der Physik. III. Bd., 1. Hälfte. 11. Aufl. 8°. 1185 S. Mit 575 Fig. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, A.-G. 1926. M. 63.—, geb. M. 68.—.

Peters, J., Die Grundlagen der Musik. 8°. VIII u. 156 S. Mit 32 Textfig. Leipzig, B. G. Teubner. 1927. Geb. M. 7.60.

Prášil Fr., Technische Hydrodynamik. 2., umgearb. u. verm. Aufl. 8°. IX u. 303 S. Mit 109 Textabb. Berlin J. Springer. 1926. M. 24.—.

Wyss, Th., Die Kraftfelder in festen elastischen Körpern. 8°. IX u. 368 S. Mit 432 Abb. im Text u. auf 35 Tafeln. Berlin, J. Springer. 1926. M. 25.50.

Fortsetzung siehe 3. Umschlagseite.







POLARISATIONSAPPARATE
REFRAKTOMETER / KOLORIMETER
STUFENGITTER
SPEKTRALAPPARATE, SPEKTROGRAPHEN
GLANZ- U. TRÜBUNGSMESSER, SPANNUNGSPRÜFER
INTERFEROMETER, OPTIK JEDER ART
PREISLISTEN KOSTENLOS

ASKANIA-WERKE A.G.
BAMBERGWERK
BERLIN-FRIEDENAU
KAISERALLEE 87/88

Eingegangene Bücher.

Ferner:

Astronomischer Kalender für 1927. Herausgegeben von der Universitäts-Sternwarte zu Wien. 46. Jhrg. 8⁰. 134 S. Wien, Carl Gerold's Sohn. Geb. M. 6.—.

Bongards, H., Feuchtigkeitsmessung. 8⁰. VII u. 322 S. Mit 126 Textabb. u. 2 Tafeln. München, R. Oldenbourg. 1926. M. 17.—, geb. M. 19.—.

Buchholz, H., I. Das Problem der Kontinuität. II. Die Unmöglichkeit absoluter metrischer Präzision. (Neue psychologische Studien. III. Bd. 1. H.) 8⁰. 133 S. München, C. H. Beck'sche Verlagsbuchhandlung. 1927. M. 7.50.

Duhem, P., Thermodynamique et Chimie. 8⁰. VI u. 651 S. Paris, Libr. Scient. J. Hermann. 1926. Franz. Fr. 70.—.

Ebert, H., Anleitung zum Glasblasen. Herausgeg. v. F. Hauser. 6., umgearb. Aufl. 8⁰. XII. u. 122 S. Mit 79 Textfig. Leipzig, J. A. Barth. 1926. M. 6.—, geb. M. 7.50.

Elektrizitäts-Verwertung. Zeitschrift für Werbung und Verkauf. Herausgegeben im Auftrag der Elektrowirtschaft von A. Burri u. H. Günther. Jährlich 6 Hefte. Stuttgart, Franckh'sche Verlagshandlung. M. 9.—.

Elektro-Kalender 1927. 64 Blatt auf Kunstdruck, z. T. mehrfarbig. Stuttgart, Franckh'sche Verlagshandlung. M. 3.—.

Frost, W., Bacon und die Naturphilosophie. (Geschichte der Philosophie in Einzeldarstellungen Band 20.) 8⁰. 504 S. München, E. Reinhardt. 1927. M. 10.—.

Günther, H., u. H. Kröncke, Meßtechnik für Radioamateure (Franckh's „Radio für Alle"-Bücher). 8⁰. 219 S. Mit 128 Abb. im Text. Stuttgart, Franckh'sche Verlagshandlung. 1926. M. 4.—, geb. M. 6.50.

Kolthoff, J. M., Der Gebrauch von Farbenindikatoren. 3. Aufl. 8⁰. XI u. 288 S. Mit 25 Textabb. und einer Tafel. Berlin, J. Springer 1926. M. 12.—, geb. M. 13.20.



Rot. Zylinder-Ölluftpumpe

D. R. P. **aus Eisen** D. R. P.

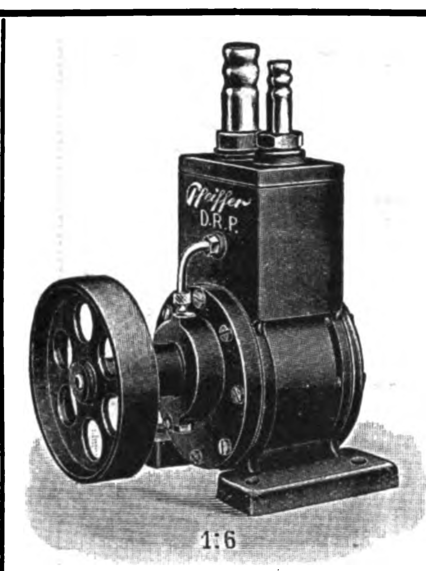


wird in bewährter Ausführung seit 3 Jahren zu gleichbleibenden Preisen geliefert.

Pumpe mit Riemenscheibe . . . . RM. **195.**—

Pumpe mit Motor, Riemenantrieb, Flachriemen, Anlasser, Steckdose, auf Holzplatte montiert (für Wechselstrom mit automatischer Einschaltung des Motors) . . . . RM. **420.**—

Pumpe mit Motor (Langsamläufer) direkt gekuppelt, Anlasser, Steckdose, auf eiserner Grundplatte montiert für Gleich- und Drehstrom RM. **532.**—



Prospekt Nr. 1300 b.

Hochvacuum-Pumpen

D. R. P. mit Saugleistungen bis 100 cbm / St. und Vacua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.

Arthur Pfeiffer

Wetzlar 8

E. LEYBOLD'S NACHFOLGER A.-G.

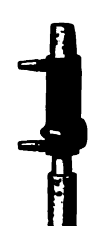
Köln a. Rhein, Brüderstr. 7 • **Berlin NW 7,** Dorotheenstr. 53, II



Diffusionsluftpumpen

aus Stahl

nach Prof. Dr. GAEDE



D. R. P.

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.


Digitized by Google

